



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 199 41 266 A 1**

(51) Int. Cl. 7:  
**C 11 D 17/00**

(21) Aktenzeichen: 199 41 266.9  
(22) Anmeldetag: 31. 8. 1999  
(43) Offenlegungstag: 8. 3. 2001

(71) Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Holderbaum, Thomas, Dr., 40789 Monheim, DE;  
Richter, Bernd, Dr., 42799 Leichlingen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Formkörper mit speziell geformter Kavität  
(57) Die vorliegende Erfindung beschreibt mehrphasige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung, bei dem ein teilchenförmiges Vorgemisch zu Formkörpern verpreßt wird, die mindestens eine konisch geformte Kavität aufweisen. In diese Kavität wird ein weiterer fester Teil, der die Kavität in Teil a) vorzugsweise nicht vollständig ausfüllt, eingefügt.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Anwendung.

5 Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen Produkten eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Es existiert daher ein äußerst breiter Stand der Technik zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, der sich auch in einer umfangreichen Patentliteratur niederschlägt.

10 Schon früh ist dabei den Entwicklern tablettenförmiger Produkte die Idee gekommen, über unterschiedlich zusammengesetzte Bereiche der Formkörper bestimmte Inhaltsstoffe erst unter definierten Bedingungen im Wasch- oder Reinigungsgang freizusetzen, um so den Reinigungserfolg zu verbessern. Hierbei haben sich neben den aus der Pharmazie hinlänglich bekannten Kern/Mantel-Tabletten und Ring/Kern-Tabletten insbesondere mehrschichtige Formkörper durchgesetzt, die heute für viele Bereiche des Waschens und Reinigens oder der Hygiene angeboten werden. Auch die optische 15 Differenzierung der Produkte gewinnt zunehmend an Bedeutung, so daß einphasige und einfarbige Formkörper auf dem Gebiet des Waschens und Reinigens weitgehend von mehrphasigen Formkörpern verdrängt wurden. Marktüblich sind derzeit zweischichtige Formkörper mit einer weißen und einer gefärbten Phase oder mit zwei unterschiedlich gefärbten Schichten. Daneben existieren Punkttabletten, Ringkerntabletten, Manteltabletten usw., die derzeit eine eher untergeordnete Bedeutung haben.

20 Mehrphasige Reinigungstabletten für das WC werden beispielsweise in der EP 055 100 (Jeyes Group) beschrieben. Diese Schrift offenbart Toiletteneinigungsmittelblöcke, die einen geformten Körper aus einer langsam löslichen Reinigungsmittelzusammensetzung umfassen, in den eine Bleichmitteltabelle eingebettet ist. Diese Schrift offenbart gleichzeitig die unterschiedlichsten Ausgestaltungsformen mehrphasiger Formkörper. Die Herstellung der Formkörper erfolgt nach der Lehre dieser Schrift entweder durch Einsetzen einer verpreßten Bleichmitteltabelle in eine Form und Umgießen dieser Tablette mit der Reinigungsmittelzusammensetzung, oder durch Eingießen eines Teils der Reinigungsmittelzusammensetzung in die Form, gefolgt vom Einsetzen der verpreßten Bleichmitteltabelle und eventuell nachfolgendes Übergießen mit weiterer Reinigungsmittelzusammensetzung.

25 Auch die EP 481 547 (Unilever) beschreibt mehrphasige Reinigungsmittelformkörper, die für das maschinelle Geschirrspülen eingesetzt werden sollen. Diese Formkörper haben die Form von Kern/Mantel-Tabletten und werden durch 30 stufenweises Verpressen der Bestandteile hergestellt: Zuerst erfolgt die Verpressung einer Bleichmittelzusammensetzung zu einem Formkörper, der in eine mit einer Polymerzusammensetzung halbgefüllte Matrize eingelegt wird, die dann mit weiterer Polymerzusammensetzung aufgefüllt und zu einem mit einem Polymermantel versehenen Bleichmittelformkörper verpreßt wird. Das Verfahren wird anschließend mit einer alkalischen Reinigungsmittelzusammensetzung wiederholt, so daß sich ein dreiphasiger Formkörper ergibt.

35 Ein anderer Weg zur Herstellung optisch differenzierter Wasch- und Reinigungsmittelformkörper wird in den internationalen Patentanmeldungen WO 99/06522, WO 99/27063 und WO 99/27067 (Procter & Gamble) beschrieben. Nach der Lehre dieser Schriften wird ein Formkörper bereitgestellt, der eine Kavität aufweist, die mit einer erstarrenden Schmelze befüllt wird. Alternativ wird ein Pulver eingefüllt und mittels einer Coatingschicht in der Kavität befestigt. Allen drei Anmeldung ist gemeinsam, daß der die Kavität ausfüllende Bereich nicht verpreßt sein soll, da auf diese Weise 40 "druckempfindliche" Inhaltsstoffe geschont werden sollen.

45 Der im Stand der Technik beschriebene Weg, Schmelzen zu bereiten, in die Tabletten eingelegt werden oder die in Formkörper eingegossen werden, beinhaltet eine thermische Belastung der Inhaltsstoffe in den Schmelzen. Zusätzlich erfordert die exakte Dosierung flüssiger bis pastöser Medien sowie die nachfolgende Abkühlung einen hohen technischen Aufwand, der in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze zum Teil durch Schrumpfung beim Abkühlen und dadurch bedingtes Ablösen der Füllung zunichte gemacht wird. Die Befüllung von Kavitäten mit pulverförmigen Inhaltsstoffen und die Fixierung mittels Coating ist ebenfalls aufwendig und mit ähnlichen Stabilitätsproblemen behaftet.

50 Die herkömmliche Tablettierung von Mehrschichttabletten findet auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ebenfalls ihre Grenzen, wenn eine Schicht nur einen geringen Anteil am Gesamtformkörper aufweisen soll. Unterschreitet man eine bestimmte Schichtdicke, so ist ein Verpressen einer auf dem Rest des Formkörpers haftenden Schicht zunehmend erschwert.

55 Mit Hilfe spezieller Transfer- und Zentriervorrichtungen lassen sich separat hergestellte Tabletten in größere Matrizen, in denen sich bereits teilchenförmiges Vorgemisch für größere Tabletten befindet, einbringen und mit dem Vorgemisch zusammen zu Mantel/Kern-Tabletten oder zu Punkttabletten verpressen. Bei dieser Verfahrensweise ist die doppelte Belastung des "Kerns" mit hohen Preßdrücken ebenso nachteilig wie der hohe apparative Aufwand.

60 Die ältere deutsche Patentanmeldung DE 199 09 271.0 (Henkel) schlägt daher als Alternativverfahren ein Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper vor, bei dem ein teilchenförmiges Vorgemisch zu Formkörpern verpreßt wird, auf deren Flächen optional Haftvermittler aufgebracht werden, wonach weitere Aktivsubstanz, beispielsweise in Form vorverpreßter Formkörper, aufgebracht wird. Diese Schrift beschreibt auch das Einbringen vortablettierter Aktivsubstanz(gemische) in Kavitäten von anderen Formkörpern.

65 Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, das in der älteren deutschen Patentanmeldung DE 199 09 271.0 beschriebene Verfahren weiterzuentwickeln. Insbesondere sollte auf den Einsatz von Haftvermittlern verzichtet werden können. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Formkörper bereitzustellen, bei denen auch temperaturempfindliche Inhaltsstoffe in abgegrenzte Regionen eingebracht werden können, wobei die abgegrenzte Region hinsichtlich ihrer Größe in Bezug auf den Gesamtformkörper keinen Beschränkungen unterliegen sollte. Dabei sollte zudem einerseits eine optische Differenzierung zu herkömmlichen Zweischichttabletten erreicht werden, andererseits sollte die Herstellung der Formkörper ohne großen technischen Aufwand auch in Großserie sicher funktionieren, ohne daß die Formkörper Nachteile hinsichtlich der Stabilität aufweisen oder Ungenauigkeiten bei der Dosierung zu

befürchten wären.

Es wurde nun gefunden, daß die genannten Nachteile vermieden werden, wenn man "Kerne" in eine speziell geformte Kavität eines vorverpreßten Formkörpers einpreßt. Auf diese Weise wird die Haftung der Füllung auch ohne den Einsatz von Haftvermittlern verbessert, die Temperaturbelastung der Inhaltsstoffe ausgeschlossen und der apparative Aufwand minimiert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind in einer ersten Ausführungsform Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, die

a) einen verpreßten Teil; der mindestens eine Kavität aufweist,  
b) einen weiteren festen Teil, der mindestens anteilsweise in der Kavität eingeschlossen vorliegt,

10

wobei die Kavität in Teil a) konisch geformt ist.

Die Kavität im verpreßten Teil a) der erfindungsgemäßen Formkörper kann dabei jedwede Form aufweisen. Sie kann den Formkörper durchteilen, d. h. eine Öffnung an verschiedenen Seiten, beispielsweise an Ober- und Unterseite des Formkörpers aufweisen, sie kann aber auch eine nicht durch den gesamten Formkörper gehende Kavität sein, deren Öffnung nur an einer Formkörperseite sichtbar ist.

15

Die erfindungsgemäßen Formkörper können jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonvexe, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achtseckigprismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten ("angefasten") Kanten bevorzugt.

20

Selbstverständlich können die verpreßten Teile a) der erfindungsgemäßen Formkörper auch mehrphasig hergestellt werden. Aus Gründen der Verfahrensökonomie haben sich hier zweischichtige Formkörper besonders bewährt.

25

Die Kavität in Teil a) der erfindungsgemäßen Formkörper ist vorzugsweise einseitig offen, so daß Teil a) einen "Muldenformkörper" darstellt. Erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, bei denen die Kavität in Teil a) die Form eines einseitig offenen konischen Lochs aufweist, sind bevorzugt. Diese erfindungsgemäßen Formkörper können jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonvexe, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achtseckigprismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weist der Formkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten ("angefasten") Kanten bevorzugt.

30

Auch die Form der Mulde kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Mulde eine konkave, konvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodecahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achtseckigprismatische sowie rhombohedrische Form annehmen kann. Auch völlig irreguläre Muldenformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind Mulden mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

35

In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung füllt Teil b) die Kavität in Teil a) nicht vollständig aus. In solchen Formkörpern bleibt zwischen den Teilen a) und b) ein Hohlraum, der mit weiterer Aktivsubstanz befüllt werden kann.

40

Zur Verbesserung der Haftung zwischen den Teilen a) und b) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper kann bei den Ausführungsformen mit Mulde zusätzlich ein "steckerähnliches Prinzip" zur Anwendung kommen. Dabei wird die Bodenfläche der Mulde mit einer Erhebung versehen, was sich durch eine entsprechende Vertiefung im Preßstempel bei der Herstellung leicht realisieren läßt. Selbstverständlich lassen sich die Bodenflächen der Mulden auch mit mehreren Erhebungen herstellen. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die konische Mulde eine oder mehrere Erhebungen und/oder Vertiefungen, vorzugsweise aufweist, die aus ihrem Boden heraus- und/oder hineinragen, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

45

Teil b), der in die konische Kavität des Teils a) einfügbar ist, kann in solchen Ausführungsformen mit einer Vertiefung versehen werden, die den aus der Muldenbodenfläche herausragenden Zapfen umschließt. Auf diese Weise wird die Haftung zwischen beiden Teilen verbessert. Kernformkörper b), die entsprechende Vertiefungen aufweisen, haben im einfachsten Fall (eine Vertiefung) ihrerseits die Gestalt von Muldenformkörpern. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, bei denen der in die Mulde einfügbare Teil eine der Erhebung/Vertiefung in Teil a) entsprechende Vertiefung/Erhebung aufweist, sind ebenfalls bevorzugt.

50

Unabhängig von der Art der Kavität (durchgehend oder Muldenartig), sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die Kavität einen kreisrunden Querschnitt aufweist.

55

Die Kavität in Teil a) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper ist konisch geformt. Der Begriff "konisch" in dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung so zu verstehen, daß die zwei gegenüberliegenden Öffnungen der Kavität bzw. die Öffnung der Kavität und ihre horizontale Bodenfläche unterschiedliche größte Durchmesser aufweisen. Wird also durch die Kavität ein Längsschnitt gelegt, so ist die Länge der Strecke, die die beiden Kanten an der Oberseite verbindet, länger oder kürzer als die Länge der entsprechenden Verbindungsstrecke an der Unterseite. Diese Strecken werden als Geraden gemessen. Weisen also Ober- oder Unterseite konvexe oder konkave Krümmungen auf, so ist die Länge der Strecke denn die Länge der imaginären Gerade, die die beiden Außenkanten miteinander verbinden würde. Am einfachsten läßt sich dies für den Fall des "klassischen" Konus, eines Kegelstumpfes mit kreisrunder Grundfläche, erläutern: Der Durchmesser einer der beiden kreisförmigen Horizontalbegrenzungen ist kleiner als der der ande-

60

65

ren (sonst läge ein Zylinder vor). Hiervon ausgehend läßt sich dieses Prinzip natürlich auf sämtliche anderen Geometrien anwenden, beispielsweise auf quadratische, rechteckige, fünf-, sechs- und siebeneckige oder völlig unregelmäßige Grundflächen. Dabei können selbstverständlich auch unterschiedliche Geometrien miteinander kombiniert werden, so daß eine horizontale Begrenzungsfäche ein Kreis, eine Ellipse oder eine Raute sein kann, während die andere Begrenzungsfäche unterschiedlich geformt ist, beispielsweise quadratisch, achteckig oder irregulär. Bei nicht-kreisförmigen Flächen gilt das Kriterium, daß eine horizontale "Kantenverbindungsline" kürzer sein muß als die andere, vorzugsweise für jeden Vertikalschnitt durch die Kavität. Anschaulich läßt sich die konische Ausformung der Kavität auch folgendermaßen erklären: Man nimmt die größere "Grundfläche" (d. h. die größere Öffnungsfläche, wobei im Falle von Mulden die Öffnungsfläche immer die größte Fläche sein muß, da Überschneidungen nicht verpreßbar sind) und denkt sich ein Prisma mit dieser Grundfläche. Sobald die reale Form der Kavität in dieses Prisma "hineinpaßt", ist die Kavität) im Sinne der vorliegenden Erfindung konisch. Bevorzugt ist hierbei, daß die reale Form der Kavität an keiner Stelle die Wandung des gedachten Prismas berührt, das Kriterium, daß eine horizontale "Kantenverbindungsline" kürzer sein muß als die andere, vorzugsweise für jeden Vertikalschnitt durch die Kavität gilt, wie bereist ausgeführt wurde.

Bei den Größen und Massen üblicher Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, die im Bereich von 5 bis 100 mm, vorzugsweise im Bereich von 7,5 bis 75 mm und insbesondere von 10 bis 50 mm sowie zwischen 10 und 120 g, vorzugsweise zwischen 15 und 80 g und insbesondere zwischen 20 und 50 g, betragen, sind insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der geringste Durchmesser der konischen Kavität in Teil a) maximal 3 mm, vorzugsweise maximal 2,5 mm und insbesondere maximal 2 mm kleiner ist als sein größter Durchmesser. Der Begriff "Durchmesser" kennzeichnet hierbei wiederum die "kürzeste Kantenverbindungsline" im Längsschnitt, wobei im Falle unregelmäßig geformter Kavitäten dieses Kriterium vorzugsweise für jedweden Vertikalschnitt gilt.

Teil b) der erfindungsgemäßen Formkörper ist mindestens anteilsweise in der konischen Kavität des Teils a) enthalten, wobei die Kavität nicht vollständig ausgefüllt wird und ein Hohlraum im Teil a) verbleibt. Je nach Ausgestaltung der Kavität im verpreßten Teil a) kann Teil b) den Hohlraum vollständig abschließen, es ist aber auch möglich, daß Teil b) beispielsweise nur eine Seite eines durchgehenden Loches in Teil a) verschließt und die verbleibende Kavität, die dann quasi eine Mulde darstellt, den Hohlraum bildet. Teil b) kann andererseits auch wie ein Verschluß in eine einseitig offene Kavität in Teil a) eingesetzt werden, wodurch sich ein Hohlraum bildet, der keine Außenflächen des Formkörpers kontaktiert. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, bei denen Teil b) die Kavität in Teil a) verschließt und der verbleibende Hohlraum somit vollständig von a) und b) umschlossen ist, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Diese Ausführungsform ist selbstverständlich nicht auf das Verschließen von Muldenformkörpern beschränkt; vielmehr kann auch ein durchgehendes konisches Loch im verpreßten Teil a) mit einem entsprechend geformten Teil b) oder mit zwei unterschiedlichen Teilen b) verschlossen werden, so daß sich ein Hohlraum im Inneren der Tablette ausbildet. In logischer Fortsetzung des genannten Prinzips lassen sich auch konische Kavitäten mit mehreren Öffnungen durch einen oder mehrere Teile b) verschließen. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das durchgehende konische Loch in Teil a) mit zwei Teilen b) verschlossen wird, sind dabei besonders bevorzugt.

Die Größe der Mulde oder des durchgehenden Loches im Vergleich zum gesamten Formkörper richtet sich nach dem gewünschten Verwendungszweck der Formkörper. Je nachdem, mit wieviel weiterer Aktivsubstanz das verbleibende Hohlvolumen befüllt werden soll und ob eine geringere oder größere Menge an Aktivsubstanz enthalten sein soll, kann die Größe der Kavität und die Größe des die Kavität nicht vollständig ausfüllenden Teils b) variieren. Unabhängig vom Verwendungszweck sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Teil a) zu Teil(en) b) 1 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 80 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 50 : 1 und insbesondere 4 : 1 bis 30 : 1 beträgt.

Neben dem genannten Volumenverhältnis kann auch ein Massenverhältnis der beiden Teile angegeben werden, wobei die beiden Werte über die Dichten der Teile a) bzw. b) miteinander korrelieren. Unabhängig von der Dichte des einzelnen Teils a) bzw. b) sind erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Teil a) zu Teil(en) b) 1 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 80 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 50 : 1 und insbesondere 4 : 1 bis 30 : 1 beträgt.

Analoge Angaben lassen sich auch für die Oberflächen machen, die jeweils von Teil a) bzw. von Teil b) sichtbar sind. Hier sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die nach außen sichtbare Oberfläche des Teils b) 1 bis 25%, vorzugsweise 2 bis 20%, besonders bevorzugt 3 bis 15% und insbesondere 4 bis 10% der Gesamtoberfläche des befüllten Formkörpers ausmacht

Teil b) füllt die konische Kavität im verpreßten Teil a) nicht vollständig aus, wodurch in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern ein Hohlraum gebildet wird. Dieser Hohlraum kann dabei mit Aktivsubstanz befüllt werden, siehe unten. Der Hohlraum kann dabei selbst eine Kavität, d. h. zu einer oder mehreren Seiten hin offen sein, es ist aber auch möglich und bevorzugt, das der Hohlraum vollständig von den Teilen a) und b) umschlossen ist. Unabhängig von der Ausgestaltung des Hohlraums sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Volumenverhältnis vom durch die Teile a) und b) gebildeten Hohlraum zum Gesamtformkörper 1 : 1 bis 50 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 40 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 30 : 1 und insbesondere 4 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Teil b) und der Basisformkörper [Teil a)] mit konischer Kavität sind vorzugsweise optisch unterscheidbar eingefärbt. Neben der optischen Differenzierung können anwendungstechnische Vorteile durch unterschiedliche Löslichkeiten der verschiedenen Formkörperebereiche erzielt werden. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen sich Teil b) schneller löst als Teil a), sind erfindungsgemäß bevorzugt. Durch Inkorporation bestimmter Bestandteile kann einerseits die Löslichkeit des Teils b) gezielt beschleunigt werden, andererseits kann die Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe aus Teil b) zu Vorteilen im Wasch- bzw. Reinigungsprozeß führen. Inhaltsstoffe, die bevorzugt zumindest anteilig in Teil b) lokalisiert sind, sind beispielsweise die weiter unten beschriebenen Desintegrationshilfsmittel, Tenside, Enzyme, soil-release-Polymer, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, optischen Aufheller Silberschutzmittel usw. . Die beschleunigte Freisetzung einer oder mehrerer der genannten Aktivsubstanzen kann zur Leistungssteigerung genutzt werden, indem beispielsweise Enzyme einem Wasch- oder Reinigungsprozeß früher und damit länger zur Verfügung stehen. Auch die vorzeitige Freisetzung von Bleichmitteln oder sauren Bestandteilen ist problemlos möglich

und beim Waschen oder Reinigen oft mit Leistungsvorteilen verbunden.

Selbstverständlich sind auch erfundungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen sich Teil b) langsamer löst als Teil a). Auch hier können wiederum sämtliche in Wasch- oder Reinigungsmitteln üblichen Inhaltsstoffe ganz oder anteilsweise in Teil b) enthalten sein. Leistungsvorteile aus dieser verzögerten Freisetzung lassen sich beispielsweise dadurch erreichen, daß mit Hilfe eines langsam löslichen Teils b) Aktivsubstanz(en) erst in späteren Spülgängen freigesetzt werden. So kann beispielsweise beim maschinellen Geschirrspülen durch langsam lösliche Teile b) erreicht werden, daß im Klarspülgang weitere Aktivsubstanz(en) zur Verfügung steht/stehen. Durch zusätzliche Stoffe wie nichtionische Tenside, Acidifizierungsmittel, soil-release-Polymeren usw. lassen sich so die Klarspülergebnisse verbessern. Auch eine Inkorporation von Parfüm ist problemlos möglich; durch dessen verzögerte Freisetzung kann bei Geschirrspülmaschinen der oft auftretende "Laugengeruch" beim Öffnen der Maschine beseitigt werden. Auch bei der Textilwäsche lassen sich Effekte der genannten Art nutzen, beispielsweise durch die verzögerte Freisetzung von kationischen Tensiden oder anderen Textilweichmachern bzw. Textilhilfsmitteln. Auf diese Weise kann im Nachbehandlungs-gang der Haushaltswaschmaschine Aktivsubstanz auf die Textilien aufgetragen werden, die im vorhergehenden Wasch-prozeß nur schwer oder unvollständig aufbringbar ist. Neben den genannten Weichspülmitteln sind insbesondere Parfüme, optische Aufheller, UV-Schutzmittel, Hautpflegemittel, Bügelhilfsmittel, Knitterschutzmittel, Quell- und Schiebefestmittel usw. zu nennen.

Der Basisformkörper besitzt in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ein hohes spezifisches Gewicht. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Basisformkörper [Teil a)] eine Dichte oberhalb von  $1000 \text{ kgdm}^{-3}$ , vorzugsweise oberhalb von  $1025 \text{ kgdm}^{-3}$ , besonders bevorzugt oberhalb von  $1050 \text{ kgdm}^{-3}$  und insbesondere oberhalb von  $1100 \text{ kgdm}^{-3}$  aufweist, sind erfundungsgemäß bevorzugt.

Weitere Einzelheiten zu physikalischen Parametern des Basisformkörpers bzw. der fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sowie Angaben zur Herstellung finden sich weiter unten. Es folgt eine Darstellung der bevorzugten Inhaltsstoffe des Basisformkörpers.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gerüststoffe in Mengen von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewichts des Basisformkörpers, enthält.

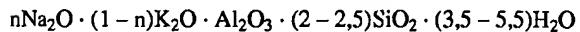
In den erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Co-builder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Über-trocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwachene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A-44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertröcknete röntgenamorphe Silikate.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S. p. A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere

Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakalium-triphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren ( $\text{HPO}_3$ )<sub>n</sub> und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 g/cm<sup>3</sup>, Schmelzpunkt 60°) und als Mono-hydrat (Dichte 2,04 g/cm<sup>3</sup>). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogen-diphosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), bei höherer Temperatur in Natiumtrimetaphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprührt wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 g/cm<sup>3</sup>, hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat ( $\text{KPO}_3$ )<sub>n</sub>] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066 g/cm<sup>3</sup>, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte 1,68 g/cm<sup>3</sup>, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5H<sub>2</sub>O) und 12 Mol. Wasser (Dichte 1,52 g/cm<sup>3</sup>, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5H<sub>2</sub>O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Soda-Lösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasisches Kaliumphosphat),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

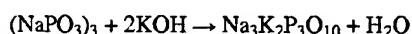
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 g/cm<sup>3</sup> und einen Schmelzpunkt von 73–76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) eine Dichte von 2,536 g/cm<sup>3</sup> aufweisen.

Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasisches Kaliumphosphat),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 g/cm<sup>3</sup>, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z. B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 g/cm<sup>3</sup>, Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815–1,836 g/cm<sup>3</sup>, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf > 200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischen Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtetbildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 g/cm<sup>3</sup> dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  bzw. des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6H<sub>2</sub>O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel  $\text{NaO-[P(O)(ONa)-O]_n-Na}$  mit n = 3. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Soda-Lösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 25%  $\text{K}_2\text{O}$ ) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel-formkörper sind dadurch gekenn-

zeichnet, daß der Basisformkörper Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% uns insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonate, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat.

In besonders bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält der Basisformkörper Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonate, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitritoliessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekulmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M<sub>w</sub> der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molegewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekulmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymerre Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerre der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekulmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymerre sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

55

60

65

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidiern. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethyldiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lacionform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethyldiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Die Menge an Gerüststoff beträgt üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%. Wiederum ist die Menge an eingesetzten Buildern abhängig vom Verwendungszweck, so daß Bleichmitteltabletten höhere Mengen an Gerüststoffen aufweisen können (beispielsweise zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 65 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 55 Gew.-%), als beispielsweise Waschmitteltabletten (üblicherweise 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 45 Gew.-% uns insbesondere zwischen 17,5 und 37,5 Gew.-%).

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten weiterhin ein oder mehrere Tensid(e). In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht für Waschmitteltabletten Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden und für Reinigungsmitteltabletten nichtionische Tenside. Der Gesamttonsidgehalt der Formkörper liegt im Falle von Waschmitteltabletten bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpereigewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind, während Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise unter 5 Gew.-% Tensid(e) enthalten.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hege-

stellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionentenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/2 17598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),

$R^1-O-R^2$ 

5

R-CO-N-[Z]

(II)

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Asylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R^2$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fett säuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind als Waschmittabletten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Anionentensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10 : 1 und 1 : 10, vorzugsweise zwischen 7,5 : 1 und 1 : 5 und insbesondere zwischen 5 : 1 und 1 : 2 beträgt. Bevorzugt sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Tensid(e), vorzugsweise anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-% uns insbesondere von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörperegewicht, enthalten.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper oder im gesamten Formkörper, d. h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Formkörper frei von nichtionischen Tensiden ist.

Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d. h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält.

Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsbereiche besser eignen. Es sind daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Formkörper frei von anionischen Tensiden ist.

Wie bereits erwähnt, beschränkt sich der Einsatz von Tensiden bei Reinigungsmittabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise auf den Einsatz nichtionischer Tenside in geringen Mengen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Reinigungsmittabletten einzusetzende Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gesamtensidgehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, aufweist. Als Tenside werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Vertreter aus den Gruppen der anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside haben dagegen eine geringere Bedeutung. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper für das maschinellen Geschirrspülen nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12-14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_{9-11}$ -Alkohol mit 7 EO,  $C_{13-15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12-18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12-14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12-18}$ -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die ihr ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingegrenzte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Insbesondere bei erfindungsgemäßen Waschmittelformkörpern oder Reinigungsmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen ist es bevorzugt, daß die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt ein nichtionisches Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C. Bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside weisen Schmelzpunkte oberhalb von 25°C auf, besonders bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside haben Schmelzpunkte zwischen 25 und 60°C, insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperaturhochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropyle/Polyoxyethylen/Polyoxypropyle (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tenside mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C<sub>16-20</sub>-Alkohol), vorzugsweise einem C<sub>18</sub>-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropyle Blockcopolymereneinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropyle/Polyoxyethylen/Polyoxypropyle-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropyle mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropyle, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes Tensid läßt sich durch die Formel



beschreiben, in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R<sup>2</sup> einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R<sup>3</sup> für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert x ≥ 2 ist, kann jedes R<sup>3</sup> in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R<sup>3</sup> sind H, -CH<sub>3</sub> oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R<sup>3</sup> in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls x ≥ 2 ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R<sup>3</sup> ausgewählt werden, um Ethylenoxid- (R<sup>3</sup> = H) oder Propylenoxid- (R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergefügt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R<sup>3</sup> H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Ta-

5

10

15

20

25

35

40

45

50

55

60

65

blettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182–184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

5 Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen lässt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) 10 oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate.

15 Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörperge- 20 wicht. Enthält nur der Basisformkörper Desintegrationshilfsmittel, so beziehen sich die genannten Angaben nur auf das Gewicht des Basisformkörpers.

25 Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4- 30 Polyacetal von Cellulose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasser- 35 stoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

40 Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granulärer oder gegebenenfalls cogranulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 991 (Stefan Herzog) und DE 197 10 254 (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung WO 98/40463 (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompakter oder cogranulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600  $\mu\text{m}$  und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200  $\mu\text{m}$ . Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

45 Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig lösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5  $\mu\text{m}$  aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200  $\mu\text{m}$  kompaktierbar sind.

50 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granulärer, cogranulierter oder kompakter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörperge- 55 wicht. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können darüber hinaus sowohl im Basisformkörper [Teil a)] als auch in Teil b)] oder in der Füllung des Hohlraums ein gasentwickelndes Brausesystem enthalten. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wässrige Lösung Kohlendioxid 60 freizusetzen.

65 Bei den Alkalimetallcarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten sind die Natrium- und Kaliumsalze aus Kostengründen gegenüber den anderen Salzen deutlich bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hy-

drogencarbonate aus waschtechnischem Interesse bevorzugt sein.

In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper werden als Brausesystem 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalosalzen in wäßriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen als Acidifizierungsmittel im Brausesystem ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische aus diesen eingesetzt werden.

Neben den genannten Bestandteilen Builder, Tensid und Desintegrationshilfsmittel, können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmittel übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Siliköle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten. Bei diesen wie auch bei den vorstehend genannten Aktivsubstanzen ist es selbstverständlich möglich, daß sie jeweils sowohl im Basisformkörper [Teil a)], als auch in Teil b) als auch in einer optional vorhandenen Füllung des Hohlvolumens vorliegen, es ist aber auch möglich, daß nur bestimmte Teile des Formkörpers bestimmte Aktivsubstanzen enthalten, siehe weiter unten.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z. B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoësäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoësäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoësäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)],  $\omega$ -Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxylainssäure, Diperocysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decylperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Die Bleichmittel werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die genannten Mengenanteile auf das Gewicht des Basisformkörpers [Teil a)], so daß Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, bei denen der Basisformkörper Bleichmittel aus der Gruppe der Sauerstoff oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumperborat und Natriumpercarbonat, in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthalten.

Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, können ebenfalls Bestandteil des Basisformkörpers sein. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylenthylendiamin TAED, Tetraacetylmethylenediamin TAMD und Tetraacetylhexylenediamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucosid PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoësäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylenediamine, insbesondere Tetraacetylenthylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isanonanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zucker-

derivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcyclactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Die Bleichaktivatoren werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,25 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die genannten Mengenanteile auf das Gewicht des Basisformkörpers.

5 Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Klarspülerpartikel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

10 Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylenediamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

15 Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

20 Es ist ebenfalls bevorzugt, daß der Basisformkörper und/oder Teil b) und/oder die Füllung des Hohlraums Bleichaktivatoren enthalten. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Bleichaktivatoren aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylenediamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

25 Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper können insbesondere im Basisformkörper zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze und -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

30 In im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält der Basisformkörper Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers.

35 Selbstverständlich kann aber auch Teil b) und/oder die Füllung des Hohlraums Silberschutzmittel enthalten, wobei der Basisformkörper entweder ebenfalls Silberschutzmittel enthält oder frei von solchen Verbindungen ist.

Neben den vorstehend genannten Inhaltsstoffen bieten sich weitere Substanzklassen zur Inkorporation in Wasch- und Reinigungsmittel an. So sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der Basisformkörper weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder, Farb- und/oder Duftstoffe in Gesamtmengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

40 Als Enzyme kommen in den Basisformkörpern insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen fragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Blche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus licheniformis* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende

# DE 199 41 266 A 1

Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Protease und/oder Amylase enthält.

Dadurch, daß die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper das bzw. die Enzym(e) in zwei oder gar drei prinzipiell unterschiedlichen Bereichen enthalten können, lassen sich Formkörper mit sehr genau definierter Enzymfreisetzung und -Wirkung bereitstellen. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über mögliche Enzymverteilungen in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	<b>Basisformkörper mit konischer Kavität [Teil a])</b>	<b>mindestens anteilsweise in der Kavität vorliegender Teil [Teil b])</b>	<b>optional: Füllung des Hohl- raums [Teil c])</b>
5			
10	Amylase	-	-
15	Protease	-	-
20	Lipase	-	-
25	Amylase + Protease	-	-
30	Amylase + Lipase	-	-
35	Protease + Lipase	-	-
40	Amylase + Protease + Lipase	-	-
45	-	Amylase	-
50	-	Protease	-
55	-	Lipase	-
60	-	Amylase + Protease	-
	-	Amylase + Lipase	-
	-	Protease + Lipase	-
	-	Amylase + Protease + Lipase	-
	Amylase	Amylase	-
	Protease	Amylase	-
	Amylase + Protease	Amylase	-
	Amylase	Protease	-
	Protease	Protease	-
	Amylase + Protease	Protease	-

Amylase	Amylase + Protease	-
Protease	Amylase + Protease	-
Amylase + Protease	Amylase + Protease	-
Lipase	Amylase	-
Amylase + Lipase	Amylase	-
Protease + Lipase	Amylase	-
Amylase + Protease + Lipase	Amylase	-
Lipase	Protease	-
Amylase + Lipase	Protease	-
Protease + Lipase	Protease	-
Amylase + Protease + Lipase	Protease	-
Lipase	Amylase + Protease	-
Amylase + Lipase	Amylase + Protease	-
Protease + Lipase	Amylase + Protease	-
Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease	-
Amylase	-	Amylase
Protease	-	Amylase
Amylase + Protease	-	Amylase
Amylase	-	Protease
Protease	-	Protease
Amylase + Protease	-	Protease
Amylase	-	Amylase + Protease
Protease	-	Amylase + Protease
Amylase + Protease	-	Amylase + Protease
Lipase	-	Amylase
Amylase + Lipase	-	Amylase
Protease + Lipase	-	Amylase
Amylase + Protease + Lipase	-	Amylase
Lipase	-	Protease
Amylase + Lipase	-	Protease
Protease + Lipase	-	Protease

	Amylase + Protease + Lipase	-	Protease
5	Lipase	-	Amylase + Protease
	Amylase + Lipase	-	Amylase + Protease
	Protease + Lipase	-	Amylase + Protease
10	Amylase + Protease + Lipase	-	Amylase + Protease
	Amylase	Amylase	Amylase
15	Protease	Amylase	Amylase
	Amylase + Protease	Amylase	Amylase
	Amylase	Protease	Amylase
20	Protease	Protease	Amylase
	Amylase + Protease	Protease	Amylase
	Amylase	Amylase	Protease
25	Protease	Amylase	Protease
	Amylase + Protease	Amylase	Protease
	Amylase	Protease	Protease
30	Protease	Protease	Protease
	Amylase + Protease	Protease	Protease
35	Amylase	Amylase + Protease	Amylase
	Protease	Amylase + Protease	Amylase
40	Amylase + Protease	Amylase + Protease	Amylase
	Amylase	Amylase + Protease	Protease
	Protease	Amylase + Protease	Protease
45	Amylase + Protease	Amylase + Protease	Protease
	Amylase	Amylase + Protease	Amylase + Protease
50	Protease	Amylase + Protease	Amylase + Protease
	Amylase + Protease	Amylase + Protease	Amylase + Protease
55	Lipase	Amylase	Amylase
	Amylase + Lipase	Amylase	Amylase
	Protease + Lipase	Amylase	Amylase
60	Amylase + Protease + Lipase	Amylase	Amylase

Lipase	Amylase	Protease
Amylase + Lipase	Amylase	Protease
Protease + Lipase	Amylase	Protease
Amylase + Protease + Lipase	Amylase	Protease
Lipase	Protease	Amylase
Amylase + Lipase	Protease	Amylase
Protease + Lipase	Protease	Amylase
Amylase + Protease + Lipase	Protease	Amylase
Lipase	Protease	Protease
Amylase + Lipase	Protease	Protease
Protease + Lipase	Protease	Protease
Amylase + Protease + Lipase	Protease	Protease
Lipase	Amylase + Protease	Amylase
Amylase + Lipase	Amylase + Protease	Amylase
Protease + Lipase	Amylase + Protease	Amylase
Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease	Amylase
Lipase	Amylase + Protease	Protease
Amylase + Lipase	Amylase + Protease	Protease
Protease + Lipase	Amylase + Protease	Protease
Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease	Protease
Lipase	Amylase	Amylase + Protease
Amylase + Lipase	Amylase	Amylase + Protease
Protease + Lipase	Amylase	Amylase + Protease
Amylase + Protease + Lipase	Amylase	Amylase + Protease
Lipase	Protease	Amylase + Protease
Amylase + Lipase	Protease	Amylase + Protease
Protease + Lipase	Protease	Amylase + Protease
Amylase + Protease + Lipase	Protease	Amylase + Protease
Lipase	Amylase + Protease	Amylase + Protease
Amylase + Lipase	Amylase + Protease	Amylase + Protease
Protease + Lipase	Amylase + Protease	Amylase + Protease

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease	Amylase + Protease
5	Lipase	Amylase	Lipase
	Amylase + Lipase	Amylase	Lipase
	Protease + Lipase	Amylase	Lipase
10	Amylase + Protease + Lipase	Amylase	Lipase
	Lipase	Lipase	Amylase
15	Amylase + Lipase	Lipase	Amylase
	Protease + Lipase	Lipase	Amylase
20	Amylase + Protease + Lipase	Lipase	Amylase
	Lipase	Lipase	Lipase
	Amylase + Lipase	Lipase	Lipase
25	Protease + Lipase	Lipase	Lipase
	Amylase + Protease + Lipase	Lipase	Lipase
30	Lipase	Amylase + Lipase	Amylase
	Amylase + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase
	Protease + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase
35	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase
	Lipase	Amylase + Lipase	Protease
40	Amylase + Lipase	Amylase + Lipase	Protease
	Protease + Lipase	Amylase + Lipase	Protease
45	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Lipase	Protease
	Lipase	Amylase + Lipase	Lipase
50	Amylase + Lipase	Amylase + Lipase	Lipase
	Protease + Lipase	Amylase + Lipase	Lipase
55	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Lipase	Lipase
	Lipase	Protease + Lipase	Amylase
60	Amylase + Lipase	Protease + Lipase	Amylase
	Protease + Lipase	Protease + Lipase	Amylase
65	Amylase + Protease + Lipase	Protease + Lipase	Amylase

Lipase	Protease + Lipase	Protease
Amylase + Lipase	Protease + Lipase	Protease
Protease + Lipase	Protease + Lipase	Protease
Amylase + Protease + Lipase	Protease + Lipase	Protease
Lipase	Protease + Lipase	Lipase
Amylase + Lipase	Protease + Lipase	Lipase
Protease + Lipase	Protease + Lipase	Lipase
Amylase + Protease + Lipase	Protease + Lipase	Lipase
Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Protease
Amylase + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Protease
Protease + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Protease
Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Protease
Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Lipase
Amylase + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Lipase
Protease + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Lipase
Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Lipase
Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Protease + Lipase
Amylase + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Protease + Lipase
Protease + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Protease + Lipase
Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Protease + Lipase
Lipase	Amylase	Amylase + Lipase
Amylase + Lipase	Amylase	Amylase + Lipase
Protease + Lipase	Amylase	Amylase + Lipase
Amylase + Protease + Lipase	Amylase	Amylase + Lipase
Lipase	Protease	Amylase + Lipase
Amylase + Lipase	Protease	Amylase + Lipase
Protease + Lipase	Protease	Amylase + Lipase
Amylase + Protease + Lipase	Protease	Amylase + Lipase
Lipase	Lipase	Amylase + Lipase
Amylase + Lipase	Lipase	Amylase + Lipase
Protease + Lipase	Lipase	Amylase + Lipase

	Amylase + Protease + Lipase	Lipase	Amylase + Lipase
5	Lipase	Amylase	Protease + Lipase
	Amylase + Lipase	Amylase	Protease + Lipase
	Protease + Lipase	Amylase	Protease + Lipase
10	Amylase + Protease + Lipase	Amylase	Protease + Lipase
	Lipase	Protease	Protease + Lipase
15	Amylase + Lipase	Protease	Protease + Lipase
	Protease + Lipase	Protease	Protease + Lipase
	Amylase + Protease + Lipase	Protease	Protease + Lipase
20	Lipase	Lipase	Protease + Lipase
	Amylase + Lipase	Lipase	Protease + Lipase
25	Protease + Lipase	Lipase	Protease + Lipase
	Amylase + Protease + Lipase	Lipase	Protease + Lipase
	Lipase	Amylase + Protease	Amylase + Lipase
30	Amylase + Lipase	Amylase + Protease	Amylase + Lipase
	Protease + Lipase	Amylase + Protease	Amylase + Lipase
	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease	Amylase + Lipase
35	Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Lipase
	Amylase + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Lipase
40	Protease + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Lipase
	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Lipase	Amylase + Lipase
	Lipase	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Lipase
45	Amylase + Lipase	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Lipase
	Protease + Lipase	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Lipase
50	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Lipase
	Lipase	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease + Lipase
55	Amylase + Lipase	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease + Lipase
	Protease + Lipase	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease + Lipase
	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease + Lipase

60

Farb- und Duftstoffe können den erfahrungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln sowohl im Basisformkörper als auch in Teil b) und/oder in der optional enthaltenen Füllung des Hohlraums zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyryat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrrylpropionat und Benzylsalicylat.

Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldchyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöl können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind; z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vетiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugt Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

Die vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffe können – wie bereits erwähnt – im Basisformkörper enthalten sein, aber selbstverständlich auch in Teil b) und/oder die Füllung des Hohlraums eingearbeitet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Kernformkörper [Teil b)] mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Enzyme, Tenside, soilrelease-Polymere, Desintegrationshilfsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Silberschutzmittel und Mischungen hieraus, enthält.

Durch die Aufteilung der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in Basisformkörper [Teil a)] mit konischer Kavität und "Kernformkörper" [Teil b)] sowie optional eine "Hohlraumfüllung" [Teil c)] können Inhaltsstoffe voneinander getrennt werden, was entweder zu einer lagerstabilitätsverbessernden Trennung inkompatibler Inhaltsstoffe oder zu einer kontrollierten Freisetzung bestimmter Wirksubstanzen genutzt werden kann. In bevorzugten erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformköpern werden die drei unterschiedlichen Bereiche insbesondere dazu genutzt, die Wirkstoffpaarungen Bleichmittel/Bleichaktivator, Bleichmittel/Enzym, Bleichmittel/Silberschutzmittel, Bleichmittel/Duftstoff, Bleichmittel/optischer Aufheller, Bleichmittel/Farbstoff, Bleichmittel/Tensid, Bleichaktivator/Enzym, Bleichaktivator/Silberschutzmittel, Bleichaktivator/Duftstoff, Bleichaktivator/optischer Aufheller, Bleichaktivator/Farbstoff, Bleichaktivator/Tensid oder nichtionisches Tensid/anionisches Tensid voneinander zu trennen, um Leistungsvorteile zu erzielen. Darüber hinaus können durch die kontrollierte Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe aus den einzelnen Regionen oder durch gezielte Variation der Löslichkeit der einzelnen Regionen Leistungsvorteile erzielt werden.

In bevorzugten Wasch- oder Reinigungsmittelformköpern enthält der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingefügte Kernformkörper oder die Hohlraumfüllung Bleichmittel, während mindestens ein anderer Teil Bleichaktivatoren enthält.

Weiter bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingefügte Kernformkörper oder die Hohlraumfüllung Bleichmittel enthält, während mindestens ein anderer Teil Enzyme enthält.

Auch eine Trennung von Bleichmittel und Korrosionsinhibitoren bzw. Silberschutzmitteln läßt sich erreichen. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, in denen der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingefügte Kernformkörper Bleichmittel enthält, während mindestens ein anderer Teil Korrosionsschutzmittel enthält, sind ebenfalls bevorzugt. Nicht zuletzt sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingefügte Kernformkörper Bleichmittel enthält, während mindestens ein anderer Teil Tenside, vorzugsweise nichtionische Tenside, unter besonderer Bevorzugung alkoxylierter Alkohole mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Alkylenoxideinheiten, enthält.

Nicht nur eine vollständige Trennung der Inhaltsstoffe kann vorteilhaft sein, auch durch variierte Mengen einzelner Inhaltsstoffe in den unterschiedlichen Formkörperelementen lassen sich vorteilhafte Wirkungen erzielen. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingefügte Kernformkörper denselben Wirkstoff in unterschiedlichen Mengen enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Als Beispiele für Inhaltsstoffe, bei denen die Aufteilung in die unterschiedlichen Regionen Vorteile aufweisen, sind Desintegrationshilfsmittel, Farb- und Duftstoffe, optische Aufheller, Polymere, Silberschutzmittel Tenside und Enzyme zu nennen. Der Begriff "unterschiedliche Mengen" kennzeichnet dabei den Gehalt des einzelnen Formkörperelements an dem betreffenden Stoff, bezogen auf den Formkörperelement, ist also eine Gew.-%-Angabe, die sich nicht auf die absoluten Mengen des Inhaltsstoffs bezieht.

Da Teil b) die Kavität in Teil a) erfindungsgemäß nicht vollständig ausfüllt, ist es möglich, weitere Aktivsubstanz in den verbleibenden Hohlraum einzubringen. Auch dies kann – wie bereits oben beschrieben – zur weiteren Wirkstofftrennung genutzt werden.

Sämtliche vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffe können in allen unterschiedlichen Bereichen der erfindungsgemäßen Formkörper enthalten sein. Während sich Teil a) der erfindungsgemäßen Formkörper durch Pressen herstellen läßt, wobei insbesondere die Tablettierung ein wichtiges Verfahren ist, kann Teil b) (und auch eine optionale Hohlraumfüllung, die als Teil c) bezeichnet wird) auf unterschiedliche Weise hergestellt werden. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, das durch die Schritte

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5 a) Verpressen teilchenförmiger Vorgemische zu Formkörpern, die mindestens eine konisch geformte Kavität aufweisen,  
 b) Herstellung von Formkörpern, die mindestens anteilsweise in die Kavität einfügbar sind,  
 c) Einsetzen der Verfahrensendprodukte des Verfahrensschritts b) in die konische Kavität der Verfahrensendprodukte des Verfahrensschritts a),  
 d) optionale Nachbehandlung der Formkörper

gekennzeichnet ist.

10 Bezuglich der Inhaltsstoffe der einzelnen teilchenförmigen Vorgemische bzw. Zusammensetzungen, die die unterschiedlichen Bereiche des Formkörpers ergeben, gilt analog das vorstehend für die erfindungsgemäßen Formkörper Ausgeführte.

Optional kann vor oder nach Schritt c) ein weiterer Verfahrensschritt durchgeführt werden, indem weitere Aktivsubstanz in den Teil der Kavität eingebracht wird, den Teil b) nicht ausfüllt. Hierbei kann dieser Teil (vor- und nachstehend als "Hohlraum" bezeichnet) vollständig befüllt werden, nur teilweise befüllt werden oder leer bleiben.

15 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das in Schritt a) zu Basisformkörpern verpreßte Vorgemisch bestimmten physikalischen Kriterien genügt. Bevorzugte Verfahren sind beispielsweise dadurch gekennzeichnet, daß die teilchenförmigen Vorgemische in Schritt a) ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweisen.

20 Auch die Partikelgröße des in Schritt a) verpreßten Vorgemischs genügt vorzugsweise bestimmten Kriterien: Verfahren, bei denen die teilchenförmigen Vorgemische in Schritt a) Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm, aufweisen, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Eine weiter eingeengte Partikelgröße in den zu verpressenden Vorgemischen kann zur Erlangung vorteilhafter Formkörpereigenschaften eingestellt werden. In bevorzugten Varianten für des erfindungsgemäßen Verfahrens weisen die in Schritt a) verpreßten teilchenförmigen Vorgemische eine Teilchengrößenverteilung auf, bei der weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der Teilchen größer als 1600 µm oder kleiner als 200 µm sind. Hierbei sind engere Teilchengrößenverteilungen weiter bevorzugt. Besonders vorteilhafte Verfahrensvarianten sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemische eine Teilchengrößenverteilung aufweisen, bei der mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 600 und 1000 µm aufweisen.

25 Bei der Durchführung des Verfahrensschritts a) ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht darauf beschränkt, daß lediglich ein teilchenförmiges Vorgemisch zu einem Formkörper verpreßt wird. Vielmehr läßt sich der Verfahrensschritt a) auch dahingehend erweitern, daß man in an sich bekannter Weise mehrschichtige Formkörper herstellt, indem man zwei oder mehrere Vorgemische bereitet, die aufeinander verpreßt werden. Hierbei wird das zuerst eingefüllte Vorgemisch leicht vorverpreßt, um eine glatte und parallel zum Formkörperboden verlaufende Oberseite zu bekommen, und nach Einfüllen des zweiten Vorgemischs zum fertigen Formkörper endverpreßt. Bei drei- oder mehrschichtigen Formkörpern erfolgt nach jeder Vorgemisch-Zugabe eine weitere Vorverpressung, bevor nach Zugabe des letzten Vorgemischs der Formkörper endverpreßt wird. Vorzugsweise ist die vorstehend beschriebene konische Kavität im Basisformkörper ein Mulde, so daß bevorzugte Ausführungsformen des ersten erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch gekennzeichnet sind, daß in Schritt a) mehrschichtige Formkörper, die eine konisch geformte Mulde aufweisen, in an sich bekannter Weise hergestellt werden, indem mehrere unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden.

30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt in Schritt a) zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

35 Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperfürdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen weggefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

40 Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenterachse befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit

montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren ja nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizontisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizontisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizontisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhrseinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalartenigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinlagen mit geringen Dicke toleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihaftbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinlagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinlage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

Erfindungsgemäße Verfahren, bei denen die Verpressung in Schritt a) bei Preßdrücken von 0,01 bis 50 kNcm<sup>-2</sup>, vorzugsweise von 0,1 bis 40 kNcm<sup>-2</sup> und insbesondere von 1 bis 25 kNcm<sup>-2</sup> erfolgt, sind dabei besonders bevorzugt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holand Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N. V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber & Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharamatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z. B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

Die Formkörper können dabei – wie bereits weiter oben erwähnt – in vorbestimmt Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Soll-

bruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

5 Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in 10 der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsam lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, 15 was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt. Solche erfindungsgemäßen Verfahren, bei denen in Schritt a) mehrschichtige Formkörper in an sich bekannter Weise hergestellt werden, indem mehrere unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

20 Wie auch weiter oben beschrieben, lassen sich inkompatible Inhaltsstoffe durch die Inkorporation in die unterschiedlichen Teile a), b) oder c) der erfindungsgemäßen Formkörper voneinander trennen. Selbstverständlich ist eine solche Trennung auch dadurch möglich, daß Teil a) in sich aus mehreren voneinander abgegrenzten Teilbereichen aufgebaut ist. So sind Verfahren bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß in Schritt a) zweischichtige Formkörper hergestellt werden, indem zwei unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden, von denen eines ein oder mehrere Bleichmittel und das andere ein oder mehrere Enzyme und/oder Bleichaktivatoren enthält.

25 In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper 30 voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

35 Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung ("coating") einzelner Bestandteile der zu verpressenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wässrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

40 Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylindersförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diamentalen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi D t}$$

45

Hierin steht  $\sigma$  für die diamentale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

50 In Schritt b) werden Formkörper hergestellt, die sich mindestens teilweise in die konisch geformte Kavität der Formkörper a) einfügen lassen. Diese können – wie weiter oben ausgeführt – die Kavität verschließen und einen vollständig umschlossenen Hohlraum bilden. Sie können aber auch einen beidseitig offenen Hohlraum nur einseitig verschließen, so daß ein einseitig offener Hohlraum verbleibt, der optional mit Aktivsubstanz befüllt werden kann.

55 Die Herstellung der Formkörper in Schritt b) kann durch unterschiedliche Verfahren erfolgen, beispielsweise durch die bereits für den Schritt a) beschriebene Tablettierung. Erfindungsgemäße Verfahren, bei denen die Formkörper in Schritt b) durch Tablettierung hergestellt werden, sind bevorzugt. Analog zu den Angaben für den Verfahrensschritt a) lassen sich für den Fall, daß Teil b) auch durch Tablettierung hergestellt wird, auch für die teilchenförmige(n) Zusammensetzung(en) im Verfahrensschritt b) bevorzugte physikalische Parameter angeben: Verfahren, bei denen die teilchenförmige(n) Zusammensetzung(en) in Schritt b) ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l 60 und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist/aufweisen und Verfahren, bei denen die teilchenförmige(n) Zusammensetzung(en) in Schritt b) Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm, aufweist/aufweisen, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

65 Alternativ zur Tablettierung sind auch andere Herstellverfahren für den Teil b) geeignet. Hier sind bevorzugte Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper in Schritt b) durch Gießverfahren, Strangpressen, Extrusion oder Sintern hergestellt werden.

Je nachdem, welche Inhaltsstoffe in den Teil b) der erfindungsgemäß hergestellten Formkörper inkorporiert werden sollen, bieten sich unterschiedliche Verfahren zur Herstellung des Teils b) an. Soll beispielsweise die bei der Tablettie-

rung aufzutretende Druckbelastung vermieden werden, um Inhaltsstoffe zu schützen, lassen sich Schmelzen herstellen, die in geeigneten Formen erstarrten. Solche Gießverfahren können neben der Temperaturniedrigung von Schmelzen auch andere Härtungsmechanismen nutzen, beispielsweise die zeitlich verzögerte Hydratisierung, die chemische Reaktion, Strahlenhärtung usw.. Völlig analog können auch Massen hergestellt werden, welche formgebend verarbeitet werden können und nachfolgend erstarrten bzw. aushärteten. Im Unterschied zu Flüssigkeiten sind solche Massen auch im verarbeitungsfähigen Zustand formstabil, d. h. sie behalten eine einmal gegebene Form bei, und es werden keine Formen benötigt, die den Körpern die äußere Form bis zur Aushärtung "aufzwingen". Während solche Massen mit geringen Verformungskräften in die gewünschte Form gebracht werden können und der Begriff "Strangpressen" wegen der niedrigen Drücke bei der Verarbeitung irreführend ist, lassen sich teilchenförmige oder plastische Massen auch unter höheren Drücken extrudieren. Die Extrusion ist ein weiteres bevorzugtes Herstellungsverfahren für den Teil b). Nicht zuletzt ist es auch möglich, Partikelhaufwerke geeigneter Zusammensetzung in Formen zu füllen und über Temperaturerhöhungen oder durch Bestrahlung, vorzugsweise mit Mikrowellen, eine Sinterung und Ausbildung von Formkörpern herbeizuführen.

Die Zusammensetzung der in Schritt b) hergestellten Formkörper kann in breiten Grenzen variiert werden. Grundsätzlich können alle weiter oben genannten Inhaltsstoffe auch oder nur in Teil b) inkorporiert werden. Wird als bevorzugtes Herstellverfahren für Teil b) ein Gießverfahren gewählt, so können weitere Hilfs- und Wirkstoffe aus den Gruppen der Wachse, Paraffine, Polyalkylenglycole, Emulgatoren und Stabilisatoren als "Matrix" für die Inhaltsstoffe des Teils b) gewählt werden. Diese Stoffe werden weiter unten beschrieben, da die Schmelzsuspensionen bzw. -emulsionen, aus denen sich Teil b) formen lässt, auch als weitere Aktivsubstanz für die Hohlraumfüllung geeignet sind.

In Abhängigkeit von der Form des verpreßten Teils a) und des mindestens anteilsweise in die konische Kavität einzusetzenden Teils b) erfolgen ein optionaler Befüllungsschritt für die Kavität vor oder nach Verfahrensschritt c). Verschließt Teil b) die konische Kavität in Teil a) vollständig und bildet damit erfahrungsgemäß bevorzugte Formkörper aus, in denen der verbleibende Hohlraum vollständig von den Teilen a) und b) umschlossen ist, so kann die optional in den Hohlraum einzubringende Aktivsubstanz nur vor Schritt c) eingebracht werden, da der Hohlraum nach dem Einsetzen des Teils b) verschlossen ist.

Es ist erfahrungsgemäß aber auch möglich, erst den Teil b) in den verpreßten Teil einzufügen und dann einen verbleibenden Hohlraum mindestens anteilsweise mit weiterer Aktivsubstanz aufzufüllen, also die optionale Befüllung des Hohlraums mit weiterer Aktivsubstanz nach Schritt c) durchzuführen. Diese Vorgehensweise lässt sich beispielsweise bei Basisformkörpern [Teilen a)] realisieren, die eine konische Kavität in Form eines durchgehenden Loches aufweisen. Man kann solche Löcher einseitig durch geeignete Teile b) verschließen, wodurch in diesem Verfahrensschritt c) aus dem Teil a) quasi ein Muldenformkörper "a) + b)" gebildet wird. Die auf diese Weise gebildete Mulde stellt dann den verbleibenden Hohlraum dar, der optional mit weiterer Aktivsubstanz befüllt werden kann. Sofern es gewollt ist, kann sich an den Verfahrensschritt c) ein weiterer Verfahrensschritt c) anschließen, so dass letztlich ein Basisformkörper mit durchgehendem konischen Loch durch zwei Teile b) verschlossen wird, wobei im Inneren wegen der konischen Form der Kavität ein Hohlraum verbleiben, der vor dem endgültigen Verschließen mit Aktivsubstanz befüllt werden kann.

Wie bereits erwähnt, kann der freie Raum, der aufgrund der speziellen Form der Kavität zwischen Basisformkörper a) und "Kernformkörper" b) verbleibt, optional mit weiterer Aktivsubstanz befüllt werden. Diese weitere Aktivsubstanz kann den verbleibenden Hohlraum vollständig ausfüllen, es ist aber auch möglich, dass ein Teil des Hohlraums unbefüllt bleibt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass mindestens 50%, vorzugsweise mindestens 60% und insbesondere mindestens 70% des Hohlraumvolumens mit weiterer Aktivsubstanz befüllt werden. Hierbei sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Volumenverhältnis des unbefüllten Hohlraums zu der in diesem Raum enthaltenen Aktivsubstanz 1 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise 1, 1 : 1 bis 50 : 1, besonders bevorzugt 1,2 : 1 bis 25 : 1 und insbesondere 1,3 : 1 bis 10 : 1 beträgt. In dieser Terminologie bedeutet ein Volumenverhältnis von 1 : 1, dass der Hohlraum vollständig ausgefüllt ist.

In Abhängigkeit von der Größe des zwischen den Teilen a) und b) verbleibenden Hohlraums, der Dichte des Formkörpers, der Dichte der Aktivsubstanz im Hohlraum und des Füllgrades des Hohlraums kann der Anteil der weiteren Aktivsubstanz im Hohlraum unterschiedliche Anteile am Gesamtformkörper ausmachen. Hierbei sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Formkörper zu der im Hohlraum enthaltenen Aktivsubstanz 1 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 80 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 50 : 1 und insbesondere 4 : 1 bis 30 : 1 beträgt. Bei dem vorstehend definierten Gewichtsverhältnis handelt es sich um das Verhältnis der Masse des nicht mit weiterer Aktivsubstanz befüllten Formkörpers (Masse des "Basisformkörpers" [Teil a]) plus Masse des Teils b)) zur Masse der Hohlraumfüllung.

Durch geeignete Konfektionierung von Formkörper und Aktivsubstanz kann der Zeitpunkt, zu dem die im Hohlraum enthaltene Substanz freigesetzt wird, vorbestimmt werden. Beispielsweise kann die Aktivsubstanz direkten Kontakt zur Applikationsflotte haben (also nicht vollständig durch die Teile a) und b) umschlossen sein) und quasi schlagartig löslich sein, so dass die im Hohlraum enthaltene Aktivsubstanz gleich zu Beginn des Wasch- oder Reinigungsgangs in die Wasch- bzw. Reinigungsflotte dosiert wird. Alternativ hierzu kann die Substanz durch die Teile a) und b) eingeschlossen werden oder so schlecht löslich sein, dass erst der Formkörper aufgelöst wird und die im Hohlraum enthaltene Aktivsubstanz hierdurch oder erst verzögert freigesetzt wird.

Abhängig von diesem Freisetzungsmechanismus lassen sich beispielsweise Formkörper realisieren, bei denen die im Hohlraum enthaltene Aktivsubstanz in der Reinigungsflotte gelöst vorliegt, bevor die Bestandteile des Formkörpers gelöst sind, oder nachdem dies geschehen ist. So sind einerseits Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sich die im Hohlraum enthaltene Aktivsubstanz schneller löst als der Basisformkörper [Teil a)].

Aber auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen sich die im Hohlraum enthaltene Aktivsubstanz langsam löst als der Basisformkörper [Teil a)], sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Die optional einzusetzende Füllung des Hohlraumvolumens enthält vorzugsweise mindestens eine Aktivsubstanz, kann aber auch eine Mischung mehrerer Aktivsubstanzen enthalten. Ebenso wie Teil b) sind als Aktivsubstanzen für die

Inkorporation in die Hohlraumfüllung Aktivsubstanzen geeignet, welche mit Inhaltsstoffen aus Teil a) unerwünschte Interaktionen eingehen. Insbesondere bevorzugte Inhaltsstoffe für die Hohlraumfüllung sind solche, die durch die Tabletierung des Teils a) oder das Herstellverfahren des Teils b) negativ beeinflußt würden. Solche Aktivsubstanzen sind beispielsweise Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, Korrosionsinhibitoren und/oder Silberschutzmittel, Parfüm, Alkaliträger oder Acidifizierungsmittel. Die einzelnen Stoffe sind weiter oben detailliert beschrieben. Verfahren, bei denen der Hohlraum vor oder nach Schritt c) mit mindestens einer Aktivsubstanz aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren befüllt wird, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Die Hohlraumfüllung kann die unterschiedlichsten Formen annehmen, beispielsweise teilchenförmig (pulverförmig oder granular), gelförmig, flüssig oder plastisch. Die Hohlraumfüllung muß nicht vollständig aus Aktivsubstanz bestehen, es lassen sich beispielsweise auch Aktivsubstanzen auf Trägermaterialien oder in Trägermatrices einsetzen. Nicht zuletzt sind auch dünnflüssige bis hochviskose oder pastöse Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen von Aktivsubstanzen in Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen als Hohlraumfüllung einsetzbar.

Für die Befüllung des verbleibenden Hohlraums mit weiterer Aktivsubstanz ist es bevorzugt, daß die Hohlraumfüllung in fließfähiger Form in die Kavität eingebracht wird. Bei festen Aktivsubstanzen oder Zubereitungen können die Partikel in die Kavität eingebracht und nachfolgend durch geeignete Maßnahmen, beispielsweise Fixierung mit einer Coatingschicht, befestigt werden. In Fällen, in denen der Hohlraum nach außen abgeschlossen ist, kann auf die Befestigung selbstverständlich auch verzichtet werden. Analoge Ausführungen gelten für fließfähige Hohlraumfüllungen in flüssiger, gelförmiger, pastöser oder platischer Form, die durch Härtung, beispielsweise Erstarren von Schmelzen, Verdampfen von Lösungsmitteln, Kristallisation, Polymerisation, pseudoplastische Eigenschaftsänderungen durch Änderung von Scherkräften oder durch spezielle Bindemittel im Hohlraum befestigt werden können, sofern dies nötig ist oder gewünscht wird.

Die Hohlraumfüllung kann teilchenförmige Feststoffe enthalten. Diese Partikel können mit allen Verfahren des Standes der Technik hergestellt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung, Granulation, Verkapselung, Agglomeration, Granulation, Pelletierung, Extrusion, Walzenkompaktierung usw. Falls es gewünscht ist, können die Partikel durch Inkorporation von Bindemitteln oder durch Ausformung einer Beschichtung über den Partikeln an der Kavität befestigt werden.

Werden als Hohlraumfüllung unterschiedliche Partikelgemische eingesetzt, so können die verschiedenen teilchenförmigen Hohlraumfüllungen unterschiedliche Teilchengrößen aufweisen, beispielsweise in der Art, daß die erste Hohlraumfüllung eine mittlere Partikelgröße aufweist, die 5%, vorzugsweise 10%, besonders bevorzugt 15% und insbesondere 20% über der mittleren Partikelgröße der zweiten Füllung liegt. Der Begriff "mittlere Partikelgröße" oder "mittlere Teilchengröße" bezieht sich dabei auf die Maschenweite einer imaginären Siebs, durch das 50 Gew.-% der Partikel durchfallen würden. Dieser Wert läßt sich durch Siebanalyse mit mehreren Sieben unterschiedlicher Maschenweiten (beispielsweise 5, 6 oder 7 Siebe) ermitteln.

Auch das Schüttgewicht der unterschiedlichen partikulären Hohlraumfüllungen kann unterschiedlich sein. Auch hier ist es bevorzugt, wenn die erste Hohlraumfüllung ein Schüttgewicht aufweist, das 5%, vorzugsweise 10%, besonders bevorzugt 15% und insbesondere 20% über dem Schüttgewicht der zweiten Füllung liegt.

Besonders bevorzugt in den/die Hohlraume/-räume der erfindungsgemäßen Formkörper einzubringende teilchenförmige Zusammensetzungen (Hohlraumfüllungen) sind solche, die Tenside enthalten, wobei es bevorzugt ist, diese Tenside für maschinelle Geschirrspülmittel in löseverzögerter Form bereitzustellen, um eine Freisetzung der Tenside aus der Hohlraumfüllung erst im Klarspülgang zu erreichen. Hierzu haben sich insbesondere Klarspülerpartikel bewährt, wie sie in der älteren deutschen Patentanmeldung DE 199 14 364.1 (Henkel KGaA) beschrieben werden. Solche besonders bevorzugt in den Hohlraum einbringenden Partikel bestehen aus 0 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien, 5 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanzen mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 30°C, 5 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe sowie 0 bis 10 Gew.-% weiteren Wirk- und Hilfsstoffen, so daß Verfahren bevorzugt sind, bei denen der Hohlraum mit Partikeln befüllt wird, die aus

- 50 a) 0 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien,
- b) 5 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanzen mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 30°C,
- c) 5 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe sowie
- d) 0 bis 10 Gew.-% weiteren Wirk- und Hilfsstoffen

55 bestehen.

Auf die Offenbarung der vorstehend genannten Schrift wird ausdrücklich Bezug genommen. Dennoch werden die wichtigsten Inhaltsstoffe dieser bevorzugt in den Hohlraum einbringbaren "Klarspülerpartikel" nachfolgend beschrieben. Als Trägerstoffe a) kommen sämtliche bei Raumtemperatur festen Substanzen in Frage. Üblicherweise wird man dabei Stoffe auswählen, die im Reinigungsgang eine zusätzliche Wirkung entfalten, wobei sich Gerüststoffe besonders anbieten. In bevorzugten teilchenförmigen Klarspülern für die Füllung des Hohlraums sind als Trägermaterialien Stoffe aus der Gruppe der wasserlöslichen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, vorzugsweise der Carbonate, Hydrogen-carbonate, Sulfate, Phosphate und der bei Raumtemperatur festen organischen Oligocarbonsäuren in Mengen von 55 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise von 60 bis 80 Gew.-% und insbesondere von 65 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht, enthalten.

65 Die genannten bevorzugten Trägerstoffe wurden weiter oben bereits ausführlich beschrieben.

An die Hüllsubstanzen b), die in den erfindungsgemäß bevorzugt als Füllung des Hohlraums eingesetzten Aktivsubstanzpartikeln eingesetzt werden, werden verschiedene Anforderungen gestellt, die zum einen das Schmelz- beziehungsweise Erstarrungsverhalten, zum anderen jedoch auch die Materialeigenschaften der Umhüllung im erstarrten Zustand,

d. h. im Aktivsubstanzpartikel betreffen. Da die Aktivsubstanzpartikel bei Transport oder Lagerung dauerhaft gegen Umgebungseinflüsse geschützt sein sollen, muß die Hüllsubstanz eine hohe Stabilität gegenüber beispielsweise bei Verpackung oder Transport auftretenden Stoßbelastungen aufweisen. Die Hüllsubstanz sollte also entweder zumindest teilweise elastische oder zumindest plastische Eigenschaften aufweisen, um auf eine auftretende Stoßbelastung durch elastische oder plastische Verformung zu reagieren und nicht zu zerbrechen. Die Hüllsubstanz sollte einen Schmelzbereich (Erstarrungsbereich) in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die zu umhüllenden Aktivstoffe keiner zu hohen thermischen Belastung ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich jedoch ausreichend hoch sein, um bei zumindest leicht erhöhter Temperatur noch einen wirksamen Schutz für die eingeschlossenen Aktivstoffe zu bieten. Erfindungsgemäß weisen die Hüllsubstanzen einen Schmelzpunkt über 30°C auf.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Hüllsubstanz keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweist. 10

Die Hüllsubstanz weist vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C. 15

Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf. 20

Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse. 25

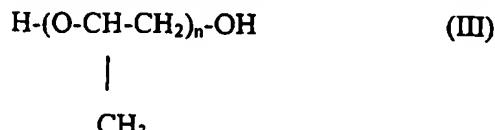
Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als Hüllmaterialien einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunkts erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETL (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als Hüllmaterial einsetzbar. 30

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der erfindungsgemäß umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der Umhüllung einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen. 40

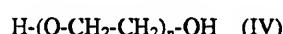
Besonders bevorzugte Hüllsubstanzen in den in den Hohlraum einbringbaren Aktivsubstanzpartikeln sind solche aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält, wobei Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 1500 und 36.000 bevorzugt, solche mit Molmassen von 2000 bis 6000 besonders bevorzugt und solche mit Molmassen von 3000 bis 5000 insbesondere bevorzugt sind. 50

Hierbei sind Aktivsubstanzpartikel besonders bevorzugt, die als einzige Hüllsubstanz Propylenglycole (PPG) und/oder Polyethylenglycole (PEG) enthalten. Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel III



genügen, wobei n Werte zwischen 10 und 2000 annehmen kann. Bevorzugte PPG weisen Molmassen zwischen 1000 und 10.000, entsprechend Werten von n zwischen 17 und ca. 170, auf.

Erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind dabei Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel IV



genügen, wobei  $n$  Werte zwischen 20 und ca. 1000 annehmen kann. Die vorstehend genannten bevorzugten Molekulargewichtsbereiche entsprechen dabei bevorzugten Bereichen des Wertes  $n$  in Formel IV von ca. 30 bis ca. 820 (genau: von 34 bis 818), besonders bevorzugt von ca. 40 bis ca. 150 (genau: von 45 bis 136) und insbesondere von ca. 70 bis ca. 120 (genau: von 68 bis 113).

5 Bevorzugt enthält die in den erfundungsgemäßen Aktivsubstanzpartikeln enthaltene Hüllsubstanz im überwiegenden Anteil Paraffinwachs. Das heißt, daß wenigstens 50 Gew.-% der insgesamt enthaltenen Hüllsubstanzen, vorzugsweise mehr, aus Paraffinwachs bestehen. Besonders geeignet sind Paraffinwachsgehalte (bezogen auf Gesamt-Hüllsubstanz) von etwa 60 Gew.-%, etwa 70 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Gesamtmenge der eingesetzten Hüllsubstanz ausschließlich aus Paraffinwachs.

10 Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsmittelumgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsesteren zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolysierbaren Gruppen enthält.

15 Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das erfundungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

20 Bevorzugt in den Hohlraum einbringbare teilchenförmige Klarspüler enthalten als Hüllsubstanz mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 60°C.

25 Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachs an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Aktivsubstanzpartikel gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz der Partikel Aktivstoffe führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Partikel führen, wodurch Poren geöffnet werden und die Aktivstoffe den Eingangs genannten Umgebungseinflüssen ausgesetzt werden.

30 Die Hüllsubstanz kann neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. Grundsätzlich sollte das die Hüllsubstanz bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die Aktivsubstanzpartikel wenigstens weitgehend wasserunlöslich sind. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

35 In jedem Fall sollte die Umhüllung jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

Das vorstehend beschriebene Prinzip dient der verzögerten Freisetzung von Inhaltsstoffen zu einem bestimmten Zeitpunkt im Reinigungsgang und läßt sich beim maschinellen Geschirrspülen besonders vorteilhaft anwenden, wenn im Hauptspülgang mit niedrigerer Temperatur (beispielsweise 55°C) gespült wird, so daß die Aktivsubstanz aus den Aktivsubstanzpartikeln erst im Klarspülgang bei höheren Temperaturen (ca. 70°C) freigesetzt wird.

40 Bevorzugt erfundungsgemäß in den Hohlraum einbringbare teilchenförmige Klarspüler sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hüllsubstanz ein oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbereich von 40°C bis 75°C in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht, enthalten. Besonders bevorzugt sind Wasch- und Reinigungsmittelkörper, bei denen die im Hohlraum enthaltenen Teilchen als Hüllsubstanz Paraffin(e) oder Polyalkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycole enthalten.

45 Die in die erfundungsgemäß in den Hohlraum einzubringenden Aktivsubstanzpartikeln enthaltenen Aktivstoffe können bei der Verarbeitungstemperatur (d. h. bei der Temperatur, bei der die Partikel hergestellt werden) sowohl in fester als auch in flüssiger Form vorliegen.

50 Die in den Aktivsubstanzpartikeln enthaltenen Aktivstoffe erfüllen bestimmte Aufgaben. Durch die Trennung bestimmter Substanzen oder durch die zeitlich beschleunigte oder verzögerte Freisetzung zusätzlicher Substanzen kann dadurch die Reinigungsleistung verbessert werden. Aktivstoffe, die bevorzugt in die Aktivsubstanzpartikel eingearbeitet werden, sind daher solche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, die entscheidend am Wasch- bzw. Reinigungsprozeß beteiligt sind.

55 In bevorzugt in den/die Hohlraum/-räume einzuarbeitenden Aktivsubstanzpartikeln sind daher als Aktivstoff ein oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivator, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder und/oder Duftstoffe in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht, enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei Verfahren, bei denen die im Hohlraum enthaltenen Aktivsubstanzpartikel als Aktivstoffe nichtionische(s) Tensid(e) und/oder Bleichmittel und/oder Bleichaktivatoren und/oder Enzym(e) und/oder Korrosionsinhibitoren und/oder Duftstoffe enthalten.

60 Durch das Einarbeiten von Tensiden in aufgeschmolzenes Hüllmaterial läßt sich eine Schmelzsuspension bzw. -emulsion herstellen, welche im fertigen Aktivsubstanzpartikel bzw. im fertig konfektionierten erfundungsgemäß Formkörper, zu einem vorherbestimmten Zeitpunkt zusätzliche waschaktive Substanz bereitstellt. Beispielsweise lassen sich auf diese Weise in den/die Hohlraum/-räume einarbeitbare Aktivsubstanzpartikel für das maschinelle Geschirrspülen herstellen, die das zusätzliche Tensid aus dem erfundungsgemäß Formkörper erst bei Temperaturen freisetzen, welche haushaltstypische Geschirrspülmaschinen erst im Klarspülgang erreichen. Auf diese Weise steht im Klarspülgang zusätzlich Tensid zur Verfügung, welches das Ablauen des Wassers beschleunigt und so Flecken am Spülgut wirkungsvoll verhindert. Bei geeigneter Menge an erstarrter Schmelzsuspension bzw. -emulsion in den Aktivsubstanzpartikeln kann so auf die Verwendung heute üblicher zusätzlicher Klarspülmittel verzichtet werden.

In bevorzugt in den/die Hohlraum/-räume einbringbaren Aktivsubstanzpartikeln ist/sind daher der bzw. die Aktivstoff(e) ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, insbesondere der alkoxylierten Alkohole. Diese Substanzen wurden bereits ausführlich beschrieben.

Eine weitere Klasse von Aktivsubstanzen, die sich mit besonderem Vorteil in die erfindungsgemäß einarbeitbaren Aktivsubstanzpartikel einarbeiten lassen, sind Bleichmittel. Hierbei können Partikel hergestellt und in den/die Hohlraum/-räume eingebracht werden, die das Bleichmittel erst beim Erreichen bestimmter Temperaturen freisetzen, beispielsweise fertig konfektionierte Reinigungsmittel, die im Vorspülgang enzymatisch reinigen und erst im Hauptspülgang das Bleichmittel freisetzen. Auch sind Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen so herstellbar, daß im Klarspülgang zusätzliches Bleichmittel freigesetzt werden und so schwierige Flecken, beispielsweise Teeflecken, wirkungsvoller entfernen.

In bevorzugt in den/die Hohlraum/-räume einarbeitbaren teilchenförmigen Aktivsubstanzpartikeln ist/sind daher der bzw. die Aktivstoff(e) ausgewählt aus der Gruppe der Sauerstoff oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel. Auch diese Substanzen wurden bereits ausführlich beschrieben.

Eine weitere Klasse von Verbindungen, die bevorzugt als Aktivsubstanzen in den erfindungsgemäß einbringbaren Aktivsubstanzpartikeln eingesetzt werden können, sind die Bleichaktivatoren. Auch die wichtigen Vertreter aus dieser Stoffgruppe wurden bereits beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in den/die Hohlraum/räume eingebrachte Aktivsubstanzpartikel enthalten als Aktivsubstanz Bleichaktivatoren, insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethyldiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoysuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA).

Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht das Einbringen enzymhaltiger Partikel in den/die Hohlraum/-räume vor. Solche Aktivsubstanzpartikel enthalten als Aktivstoff(e) Enzyme, welche weiter oben ausführlich beschrieben wurden. Besonders bevorzugt sind hierbei als teilchenförmige, in den/die Hohlraum/-räume einzubringende Partikel solche, die 40 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere 70 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanz(en), die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist/aufweisen, 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% einer oder mehreren in der/den Hüllsubstanz(en) dispergierten flüssigen Enzymzubereitung(en) sowie 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0 bis 5 Gew.-% sowie optional weitere Trägermaterialien, Hilfs- und/oder Wirkstoffe enthalten. Bevorzugte Verfahren sind dementsprechend dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlraumfüllung enthaltene Aktivsubstanz Partikel umfaßt, die aus

- a) 40 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere 70 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanz(en), die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist/aufweisen,
- b) 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% einer oder mehreren in der/den Hüllsubstanz(en) dispergierten flüssigen Enzymzubereitung(en) sowie
- c) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0 bis 5 Gew.-% weiterer Trägermaterialien, Hilfs- und/oder Wirkstoffe

bestehen.

Die Hüllsubstanzen sind hierbei bevorzugt Polyethylenlycole und/oder Polypropylenlycole, als Aktivsubstanzen haben sich flüssige Enzymzubereitungen bewährt. Solche Flüssigenzymkonzentrate beruhen entweder homogen auf einer Basis Propylenglykol/Wasser oder heterogen als Slurry, oder sie liegen in mikroverkapselter Struktur vor. Bevorzugte Flüssigproteasen sind z. B. Savinase® L, Durazym® L, Esperase® L, und Everlase® der Fa. Novo Nordisk, Optima-se® L, Purafect® L, Purafect® OX L, Properase® L der Fa. Genencor International, und BLAP® L der Fa. Biozym Ges. m. b. H.. Bevorzugte Amylasen sind Termamyl® L, Duramyl® L, und BAN® der Fa. Novo Nordisk, Maxamyl® MTL und Purafect® HPAm L der Fa. Genencor International. Bevorzugte Lipasen sind Lipolase® L, Lipolase® ultra L und Lipopprime® L der Fa. Novo Nordisk und Lipomax® L der Fa. Genencor International.

Als Slurries oder mikroverkapselte Flüssigprodukte können z. B. Produkte wie die mit SL bzw. LCC bezeichneten Produkte der Fa. Novo Nordisk eingesetzt werden. Die genannten handelsüblichen Flüssigenzymzubereitungen enthalten beispielsweise 20 bis 90 Gew.-% Propylenglycol bzw. Gemische aus Propylenglycol und Wasser. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in die Kavität einbringbare Enzympartikel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Flüssig-Amylase-Zubereitungen und/oder eine oder mehrere Flüssig-Protease-Zubereitungen enthalten.

Als Aktivsubstanzen lassen sich auch Duftstoffe in die einzubringenden Partikel einarbeiten. Sämtliche weiter oben ausführlich beschriebenen Duftstoffe können dabei als Aktivsubstanz verwendet werden. Bei Einarbeitung von Duftstoffen in die einzubringenden Partikel resultieren Reinigungsmittel, die das gesamte oder einen Teil des Parfüums zeitverzögert freisetzen. Auf diese Weise sind erfindungsgemäß beispielsweise Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen herstellbar, bei denen der Verbraucher auch nach beendigter Geschirreinigung beim Öffnen der Maschine die Parfümnote erlebt. Auf diese Weise kann der unerwünschte "Alkaligeruch", der vielen maschinellen Geschirrspülmitteln anhaftet, beseitigt werden.

Auch Korrosionsinhibitoren lassen sich als Aktivstoff in die Partikel einbringen, wobei auf die dem Fachmann geläufigen Substanzen zurückgegriffen werden kann. Als Belagsinhibitor hat sich beispielsweise eine Kombination aus Enzym (z. B. Lipase) und Kalkseifendispergiermittel bewährt.

Bei außergewöhnlich niedrigen Temperaturen, beispielsweise bei Temperaturen unter 0°C, kann der Aktivsubstanzpartikel bei Stoßbelastung oder Reibung zerbrechen. Um die Stabilität bei solch niedrigen Temperaturen zu verbessern, können den Hüllsubstanzen gegebenenfalls Additive zugemischt werden. Geeignete Additive müssen sich vollständig

mit dem geschmolzenen Wachs vermischen lassen, dürfen den Schmelzbereich der Hüllsubstanzen nicht signifikant ändern, müssen die Elastizität der Umhüllung bei tiefen Temperaturen verbessern, dürfen die Durchlässigkeit der Umhüllung gegenüber Wasser oder Feuchtigkeit im allgemeinen nicht erhöhen und dürfen die Viskosität der Schmelze des Hüllmaterials nicht soweit erhöhen, daß eine Verarbeitung erschwert oder gar unmöglich wird. Geeignet Additive, welche die Sprödigkeit einer im wesentlichen aus Paraffin bestehenden Umhüllung bei tiefen Temperaturen herabsetzen, sind beispielsweise EVA-Copolymere, hydrierte Harzsäuremethylester, Polyethylen oder Copolymeren aus Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Ein weiteres zweckmäßiges Additiv bei der Verwendung von Paraffin als Umhüllung ist der Zusatz einer geringen Menge eines Tensids, beispielsweise eines C<sub>12-18</sub>-Fettalkoholsulfats. Dieser Zusatz bewirkt eine bessere Benetzung des einzubettenden Materials durch die Umhüllung. Vorteilhaft ist ein Zusatz des Additivs in einer Menge von etwa < 5 Gew.-%, bevorzugt < etwa 2 Gew.-%, bezogen auf die Hüllsubstanz. Der Zusatz eines Additivs kann in vielen Fällen dazu führen, daß auch Aktivsubstanzen umhüllt werden können, die ohne Additivzusatz in der Regel nach dem Schmelzen des Umhüllungsmaterials einen zähen, plastischen Körper aus Paraffin und teilgelöster Aktivsubstanz bilden.

Es kann auch von Vorteil sein, der Hüllsubstanz weitere Additive hinzuzufügen, um beispielsweise ein frühzeitiges Absetzen der Aktivstoffe zu verhindern. Dies ist insbesondere bei der Herstellung der erfundungsgemäßen Aktivsubstanzpartikel ohne Trägerstoffe anzuraten. Die hierzu einsetzbaren Antiabsetzmittel, die auch als Schwebemittel bezeichnet werden, sind aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus der Lack- und Druckfarbenherstellung, bekannt. Um beim Übergang vom plastischen Erstarrungsbereich zum Feststoff Sedimentationserscheinungen und Konzentrationsgefälle der zu umhüllenden Substanzen zu vermeiden, bieten sich beispielsweise grenzflächenaktive Substanzen, in Lösungsmitteln dispergierte Wachse, Montmorillonite, organisch modifizierte Bentonite, (hydrierte) Ricinusöl-Derivate, Sojalecithin, Ethylcellulose, niedermolekulare Polyamide, Metallstearate, Calciumseifen oder hydrophobierte Kieselsäuren an. Weitere Stoffe, die die genannten Effekte bewirken, stammen aus den Gruppen der Antiausschwimmittel und der Thixotropiermittel und können chemisch als Silikonöle (Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, Polyether-modifizierte Methylalkylpolysiloxane), oligomere Titanate und Silane, Polyamine, Salze aus langketigen Polyaminen und Polycarbonsäuren, Amin/Amid-funktionelle Polyester bzw. Amin/Amid-funktionelle Polyacrylate bezeichnet werden.

Zusatzmittel aus den genannten Stoffklassen sind kommerziell in ausgesprochener Vielfalt erhältlich. Handelsprodukte, die im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft als Additiv zugesetzt werden können, sind beispielsweise Aerosil® 200 (pyrogene Kieselsäure, Degussa), Bentone® SD-1, SD-2, 34, 52 und 57 (Bentonit, Rheox), Bentone® SD-3, 27 und 38 (Hectorit, Rheox), Tixogel® EZ 100 oder VP-A (organisch modifizierter Smectit, Südchemie), Tixogel® VG, VP und VZ (mit QAV beladener Montmorillonit, Südchemie), Disperbyk® 161 (Blockcopolymer, Byk-Chemie), Borchigen® ND (sulfogruppenfreier Ionenaustauscher, Borchers), Ser-Ad® FA 601 (Servo), Solsperse® (aromatices Ethoxylat, ICI), Surfynol®-Typen (Air Products), Tamol®- und Triton®-Typen (Rohm & Haas), Texaphor 963, 3241 und 3250 (Polymere, Henkel), Rilanit®-Typen (Henkel), Thixciri E und R (Ricinusöl-Derivate, Rheox), Thixatrol® ST und GST (Ricinusöl-Derivate, Rheox), Thixatrol® SR, SR 100, TSR und TSR 100 (Polyamid-Polymeren, Rheox), Thixatrol® 289 (Polyetsre-Polymer, Rheox) sowie die unterschiedlichen M-P-A®-Typen X, 60-X, 1078-X, 2000-X und 60-MS (organische Verbindungen, Rheox).

Die genannten Hilfsmittel können in den erfundungsgemäß einzuarbeitenden Klarspüler- oder Enzympartikeln je nach Umhüllungsmaterial und Aktivsubstanz in varierenden Mengen eingesetzt werden. Übliche Einsatzkonzentrationen für die vorstehend genannten Antiabsetz-, Antiausschwimm-, Thixotropier- und Dispergiermittel liegen im Bereich von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Hüllsubstanz und Aktivstoffen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in den/die Hohlraum/-räume einzuarbeitende teilchenförmige Klarspüler- oder Enzympartikel enthalten weitere Hilfsstoffe aus der Gruppe der Antiabsetzmittel, Schwebemittel, Antiausschwimmittel, Thixotropiermittel und Dispergierhilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 7,5 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht.

Insbesondere bei der Herstellung von Schmelzsuspensionen bzw. -emulsionen, die Aktivstoffe enthalten, welche bei der Verarbeitungstemperatur flüssig sind, ist der Einsatz spezieller Emulgatoren vorteilhaft. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere Emulgatoren aus der Gruppe der Fettalkohole, Fettsäuren, Polyglycerinester und der Polyoxalkylensiloxane außerst gut geeignet sind.

Unter Fettalkoholen werden dabei die aus nativen Fetten bzw. Ölen über die entsprechenden Fettsäuren (siehe unten) erhältlichen Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen verstanden. Diese Alkohole können je nach der Herkunft des Fetts bzw. Öls, aus dem sie gewonnen werden, in der Alkylkette substituiert oder stellenweise ungesättigt sein. Als Emulgatoren werden in den erfundungsgemäßen Aktivsubstanzpartikeln daher bevorzugt C<sub>6-22</sub>-Fettalkohole, vorzugsweise C<sub>8-22</sub>-Fettalkohole und insbesondere C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole unter besonderer Bevorzugung der C<sub>16-18</sub>-Fettalkohole, eingesetzt.

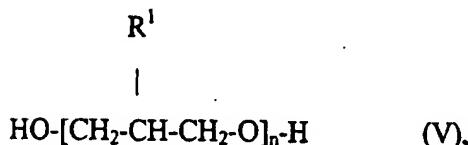
Als Emulgatoren können auch sämtliche aus pflanzlichen oder tierischen Ölen und Fetten gewonnenen Fettsäuren verwendet werden. Die Fettsäuren können unabhängig von ihrem Aggregatzustand gesättigt oder ein- bis mehrfach ungesättigt sein. Auch bei den ungesättigten Fettsäuren sind die bei Raumtemperatur festen Spezies gegenüber den flüssigen bzw. pastösen bevorzugt. Selbstverständlich können nicht nur "reine" Fettsäuren eingesetzt werden, sondern auch die bei der Spaltung aus Fetten und Ölen gewonnenen technischen Fettsäuregemische, wobei diese Gemische aus ökonomischer Sicht wiederum deutlich bevorzugt sind.

So lassen sich als Emulgatoren im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise einzelne Spezies oder Gemische folgender Säuren einsetzen: Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Octadecan-12-olsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, 10-Undecensäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolaidinsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eläostearinsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure. Selbstverständlich sind auch die Fettsäuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen einsetzbar, beispielsweise Undecansäure, Tridecansäure, Pentadecansäure, Heptadecansäure, Nonadecansäure, Heneicosansäure, Tricosansäure, Pentacosansäure, Heptacosansäure.

In bevorzugt in den/die Hohlraum/-räume einzubringenden Klarspüler- oder Enzympartikeln werden als Emulga-

tor(en) C<sub>6-22</sub>-Fettsäuren, vorzugsweise C<sub>8-22</sub>-Fettsäuren und insbesondere C<sub>12-18</sub>-Fettsäuren unter besonderer Bevorzugung der C<sub>16-18</sub>-Fettsäuren, eingesetzt.

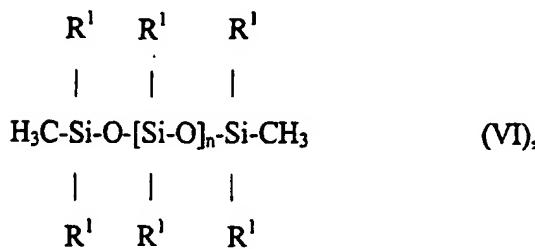
Besonders bevorzugte Emulgatoren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyglycerinester, insbesondere Ester von Fettsäuren mit Polyglycerinen. Diese bevorzugten Polyglycerinester lassen sich durch die allgemeine Formel V beschreiben



in der R<sup>1</sup> in jeder Glycerineinheit unabhängig voneinander für H oder einen Fettacylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, und n für eine Zahl zwischen 2 und 15, vorzugsweise zwischen 3 und 10, steht.

Diese Polyglycerinester sind insbesondere mit den Polymerisationsgraden n = 2, 3, 4, 6 und 10 bekannt und kommerziell verfügbar. Da Stoffe der genannten Art auch in kosmetischen Formulierungen weite Verbreitung finden, sind etliche dieser Substanzen auch in der INCI-Nomenklatur klassifiziert (CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5<sup>th</sup> Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997). Dieses kosmetische Standardwerk beinhaltet beispielsweise Informationen zu den Stichworten POLYGLYCERYL-3-BEESWAX, POLYGLYCERYL-3-CETYL ETHER, POLYGLYCERYL-4-COCOATE, POLYGLYCERYL-10-DECALINOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-3-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-6-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTAOLEATE, POLYGLYCERYL-12-HYDROXYSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTASTEARATE, POLYGLYCERYL-6-HEXAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-4-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-6-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-LAURATE, POLYGLYCERYLMETHACRYLATE, POLYGLYCERYL-10-MYRISTATE, POLYGLYCERYL-2-OLEATE, POLYGLYCERYL-3-OLEATE, POLYGLYCERYL-4-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-OLEATE, POLYGLYCERYL-8-OLEATE, POLYGLYCERYL-10-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-10-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SEQUIOSOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIOLEATE, POLYGLYCERYL-2-STEARATE, POLYGLYCERYL-3-STEARATE, POLYGLYCERYL-4-STEARATE, POLYGLYCERYL-8-STEARATE, POLYGLYCERYL-10-STEARATE, POLYGLYCERYL-2-TETRAISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TETRAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-TETRASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-TRIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TRIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-TRISTEARATE. Die kommerziell erhältlichen Produkte unterschiedlicher Hersteller, die im genannten Werk unter den vorstehend genannten Stichwörtern klassifiziert sind, lassen sich im erfundungsgemäßen Verfahrensschritt b) vorteilhaft als Emulgatoren einsetzen.

Eine weitere Gruppe von Emulgatoren, die in den erfundungsgemäß in den/die Hohlraum-/räume einzuarbeitenden Klarspüler- oder Enzympartikeln Verwendung finden können, sind substituierte Silicone, die mit Ethylen- bzw. Propylenoxid umgesetzte Seitenketten tragen. Solche Polyoxyalkylensiloxane können durch die allgemeine Formel VI beschrieben werden



in der jeder Rest R<sup>1</sup> unabhängig voneinander für -CH<sub>3</sub> oder eine Polyoxyethylen- bzw. -propylengruppe -[CH(R<sup>2</sup>)-CH<sub>2</sub>-O]<sub>x</sub>H-Gruppe, R<sup>2</sup> für -H oder -CH<sub>3</sub>, x für eine Zahl zwischen 1 und 100, vorzugsweise zwischen 2 und 20 und insbesondere unter 10, steht und n den Polymerisationsgrad des Silikons angibt.

Optional können die genannten Polyoxyalkylensiloxane auch an den freien OH-Gruppen der Polyoxyethylen- bzw. Polyoxypropylen-Seitenketten verethert oder verestert werden. Das unveretherte und unveresterte Polymer aus Dimethylsiloxan mit Polyoxyethylen und/oder Polyoxypropylen wird in der INCI-Nomenklatur als DIMETHICONE COPOLYOL bezeichnet und ist unter den Handelsnamen Abil® B (Goldschmidt), Alkasil® (Rhône-Poulenc), Silwt® (Union Carbide) oder Belsil® DMC 6031 kommerziell verfügbar.

Das mit Essigsäure veresterte DIMETHICONE COPOLYOL ACETATE (beispielsweise Belsil® DMC 6032, -33 und -35, Wacker) und der DIMETHICONE COPOLYOL BUTYL ETHER (beispielsweise KF352A, Shin Etsu) sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Emulgatoren einsetzbar.

Bei den Emulgatoren gilt wie bereits bei den Umhüllungsmaterialien und den zu umhüllenden Substanzen, daß sie über einen breit variierenden Bereich eingesetzt werden können. Üblicherweise machen Emulgatoren der genannten Art 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% uns insbesondere 5 bis 10 Gew.-% des Gewichts der Summe aus Hüll-

materialien und Aktivstoffen aus. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in die Kavität(en) einzubringende teilchenförmige Klarspüler oder Enzympartikel enthalten zusätzlich Emulgatoren aus der Gruppe der Fetalkohole, Fettsäuren, Polyglycerinester und/oder Polyoxyalkylensiloxane in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 3,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,75 bis 1,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht.

5 Unabhängig davon, wie die Partikel, die in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Hohlraumfüllung dienen können, zusammengesetzt sind, können diese am Formkörper befestigt werden. Dies ist insbesondere dann erforderlich, wenn die zu befüllende Kavität nicht durch (einen weiteren) Teil b) verschlossen wird.

10 Diese Fixierung kann durch Aufbringen von Coatingschichten oder Aufsprühen von Lösungen von Bindematerialien erfolgen, es ist aber auch möglich, Partikel, die bereits Bindematerialien enthalten, durch Erwärmung oberflächlich erweichen zu lassen, wodurch eine der Sinterung vergleichbare Haftung am Formkörper erreicht wird. Selbstverständlich ist es auch möglich, vor dem Befüllen des/der Hohlraums/-räume mit weiterer Aktivsubstanz oder Aktivsubstanz-Zubereitungsform Haftvermittler auf die Flächen des Hohlraums aufzubringen. Entsprechende Verfahren, bei denen der Hohlraum mit einer Mischung aus Haftvermittler(n) und Aktivsubstanz(en) befüllt wird, sind bevorzugt.

15 Die optional auf den in die Kavität eingebrachte Füllung aufgebrachte Coatingschicht kann auf die Oberfläche der Hohlraumfüllung aufgebracht und haftfest mit dieser verbunden werden, was beispielsweise durch Ankleben, partielles Aufschmelzen oder durch chemische Reaktion erfolgen kann.

20 Die Coatingschicht kann selbstverständlich auch ein Laminat aus mehreren unterschiedlich zusammengesetzten Coatingmaterialien sein, über unterschiedliche Zusammensetzungen einzelner Coatingschichten kann die Füllung der Kavität zu bestimmten Zeitpunkten im Wasch- und Reinigungsgang freigegeben werden.

25 Bevorzugte Coatingmaterialien sind die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere. Insbesondere sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die Coatingschicht aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5000 und 500.000 Dalton, vorzugsweise zwischen 7500 und 250.000 Dalton und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 Dalton, besteht. Im Hinblick auf die Medien, in die Wasch- und Reinigungsmittel üblicherweise eingebracht werden, sind insbesondere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die Coatingschicht aus einem wasserlöslichen Polymer besteht.

30 Solche bevorzugten Polymere können synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein. Werden Polymere auf nativer oder teilnatter Basis als Coatingmaterial eingesetzt, so sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Coatingmaterial ausgewählt ist aus einem oder mehreren Stoffen aus der Gruppe Carrageenan, Guar, Pektin, Xanthan, Cellulose und ihren Derivaten, Stärke und ihren Derivaten sowie Gelatine.

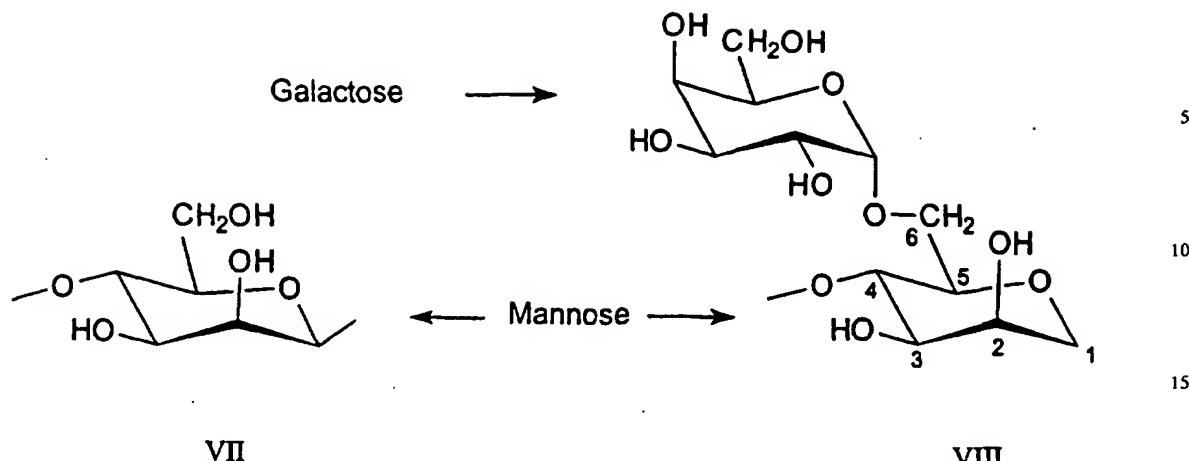
35 Carrageenan ist ein nach dem irischen Küstenort Carragheen benannter, gebildeter und ähnlich wie Agar aufgebauter Extrakt aus nordatlantischen, zu den Florideen zählenden Rotalgen. Das aus dem Heißwasserextrakt der Algen ausgefüllte Carrageenan ist ein farbloses bis sandfarbenes Pulver mit Molmassen von 100000-800000 und einem Sulfat-Gehalt von ca. 25%, das in warmem Wasser sehr leicht löslich ist. Beim Carrageenan unterscheidet man drei Hauptbestandteile: Die gelbbildende f-Fraktion besteht aus D-Galaktose-4-sulfat und 3,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galaktose, die abwechselnd in 1,3- und 1,4-Stellung glycosidisch verbunden sind (Agar enthält demgegenüber 3,6-Anhydro- $\alpha$ -L-galaktose). Die nicht gelierende 1-Fraktion ist aus 1,3-glykosidisch verknüpften D-Galaktose-2-sulfat und 1,4-verbundenen D-Galaktose-2,6-disulfat-Resten zusammengesetzt und in kaltem Wasser leicht löslich. Das aus D-Galaktose-4-sulfat in 1,3-Bindung und 3,6-Anhydro- $\alpha$ -D-galaktose-2-sulfat in 1,4-Bindung aufgebaute i-Carrageenan ist sowohl wasserlöslich als auch gelbildend. Weitere Carrageenan-Typen werden ebenfalls mit griechischen Buchstaben bezeichnet:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\xi$ ,  $\pi$ ,  $\omega$ ,  $\chi$ . Auch die Art vorhandener Kationen (K, NH<sub>4</sub>, Na, Mg, Ca) beeinflusst die Löslichkeit der Carrageenane. Halbsynthetische Produkte, die nur eine Ionen-Sorte enthalten und im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Coatingmaterialien einsetzbar sind, werden auch Carrag(h)eenate genannt.

40 Das im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Coatingmaterial einsetzbare Guar, auch Guar-Mehl genannt, ist ein grauweißes Pulver, das durch Mahlen des Endosperms der ursprünglich im indischen und pakistanischen Raum endemischen, inzwischen auch in anderen Ländern, z. B. im Süden der USA, kultivierten, zur Familie der Leguminosen gehörenden Guarbohne (*Cyamopsis tetragonobolus*) gewonnen wird. Hauptbestandteil des Guar ist mit bis zu ca. 85 Gew.-% der Trockensubstanz Guar (Guar-Gummi, *Cyamopsis*-Gummi); Nebenbestandteile sind Proteine, Lipide und Cellulose. Guar selbst ist ein Polygalactomannan, d. h. ein Polysaccharid, dessen lineare Kette aus nichtsubstituierten (siehe Formel VII) und in der C6-Position mit einem Galactose-Rest substituierten (siehe Formel (VIII) Mannose-Einheiten in  $\beta$ -D-(1→4)-Verknüpfung aufgebaut ist.

55

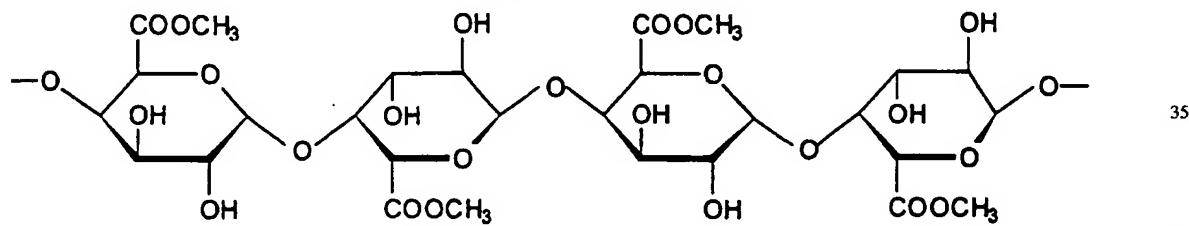
60

65



Das Verhältnis von VII : VIII beträgt ca. 2 : 1; die VIII-Einheiten sind entgegen ursprünglicher Annahmen nicht streng alternierend, sondern in Paaren oder Triplets im Polygalactomannan-Molekül angeordnet. Angaben zur Molmasse des Guarans variieren mit Werten von ca.  $2,2 \cdot 10^5$ – $2,2 \cdot 10^6$  g/mol in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad des Polysaccharids – der hohe Wert wurde an einem hochgereinigten Produkt ermittelt – signifikant und entsprechen ca. 1350–13500 Zuckereinheiten/Makromolekül. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist Guarana unlöslich.

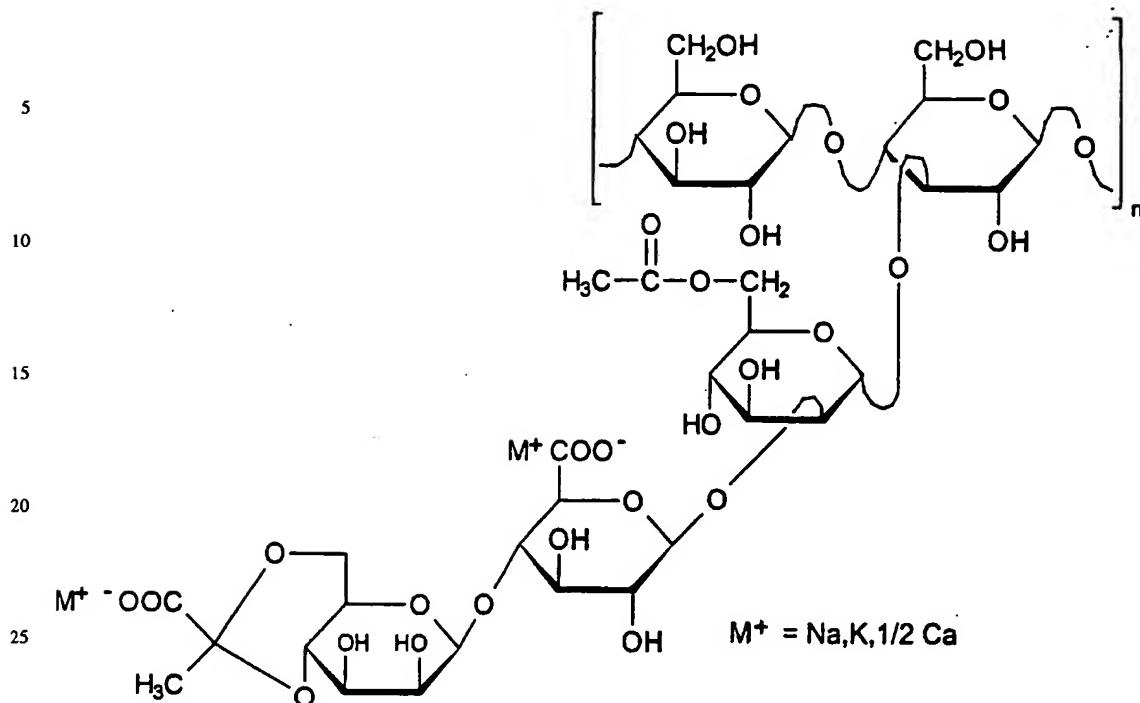
Die ebenfalls als Coatingmaterial einsetzbaren Pektine sind hochmolekulare glykosidische Pflanzenstoffe, die in Früchten, Wurzeln und Blättern sehr verbreitet sind. Die Pektine bestehen im wesentlichen aus Ketten von 1,4- $\alpha$ -glykosid. verbundenen Galacturonsäure-Einheiten, deren Säuregruppen zu 20–80% mit Methanol verestert sind, wobei man zwischen hochveresterten (> 50%) und niedrigveresterten Pektinen (< 50%) unterscheidet. Die Pektine haben eine Faltblattstruktur und stehen damit in der Mitte Stärke- und Cellulose-Molekülen. Ihre Makromoleküle enthalten noch etwas Glucose, Galactose, Xylose und Arabinose und weisen schwach saure Eigenschaften auf.



Obst-Pektin enthält 95%, Rüben-Pektin bis 85% Galacturonsäure. Die Molmassen der verschiedenen Pektine variieren zwischen 10000 und 500000. Auch die Struktureigenschaften sind stark vom Polymerisationsgrad abhängig; so bilden z. B. die Obst-Pektine in getrocknetem Zustand asbestartige Fasern, die Flachs-Pektine dagegen feine, körnige Pulver.

Die Pektine werden durch Extraktion mit verdünnten Säuren vorwiegend aus den inneren Anteilen von Citrusfruchtschalen, Obstresten oder auch Zuckerrübenschlitzeln hergestellt.

Auch Xanthan ist als Coatingmaterial erfundungsgemäß einsetzbar. Xanthan ist ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit  $\beta$ -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Unterguppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt. Xanthan lässt sich durch folgende Formel beschreiben:



### Grundeinheit von Xanthan

Die Cellulosen und ihre Derivate sind ebenfalls als Coatingmaterialien geeignet. Reine Cellulose weist die formale Brutt Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Coatingmaterial auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Neben Cellulose und Cellulosederivaten können auch (modifizierte) Dextrine, Stärke und Stärkederivate als Coatingmaterialien eingesetzt werden.

Als nichtionische organische Coatingmaterialien geeignet sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Stärke kann als Coatingmaterial für die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingesetzt werden. Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten  $\alpha$ -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: Aus ca. 20–30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000–150.000) und 70–80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000–2.000.000), daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300–1200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1500–12000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind als Coatingmaterialien im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind, geeignet. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken,

Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Unter den Proteinen und modifizierten Proteinen hat Gelatine als Coatingmaterial eine herausragende Bedeutung. Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000->250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatinekapseln äußerst weit verbreitet.

Weitere als Coatingmaterialien einsetzbare Polymere sind synthetische Polymere, die vorzugsweise wasserquellbar und/oder wasserlöslich sind. Solche Polymere auf synthetischer Basis können für die gewünschte Coatingdurchlässigkeit bei Lagerung und Auflösung der Coatingschicht bei Anwendung "maßgeschneidert" werden. Besonders bevorzugte erfundungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß das Coatingmaterial ausgewählt ist aus einem Polymer oder Polymergemisch, wobei das Polymer bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs ausgewählt ist aus

a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der	15
a1) Polyvinylpyrrolidone,	
a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,	
a3) Celluloseether	
b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der	
b1) Alkylacrylamid/Acrysäure-Copolymere	20
b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere	
b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere	
b4) Alkylacrylamid/Acrysäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere	
b5) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere	
b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere	25
b7) Alkylacrylamid/Alkymethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere	
b8) Copolymere aus	
b8i) ungesättigten Carbonsäuren	
b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren	
b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren	30
c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der	
c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrysäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze	
c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze	35
c3) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere	
d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der	
d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere	
d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere	
d3) Acrysäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymer	40
d4) Pfpfopolymere aus Vinylstern, Estern von Acrysäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrysäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polykalkylenglycolen	
d5) gepropften und vernetzten Copolymere aus der Copolymerisation von	
d5i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,	45
d5ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,	
d5iii) von Polyethylenglycol und	
d5iv) einem Vernetzter	
d6) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:	
d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,	
d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,	
d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C <sub>8-18</sub> -Alkohols	55
d7) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester	
d8) Tetra- und Pentapolymere aus	
d8i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure	
d8ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat	
d8iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern	60
d8iv) Vinylether, Vinylstern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern	
d9) Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze	
d10) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylstern einer gesättigten aliphatischen in $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure	65
e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der	
e1) quaternierten Cellulose-Derivate	
e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen	

5        e3) kationischen Guar-Derivate  
       e4) polymeren Dimethyldiallylammmoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure  
       e5) Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats  
       e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere  
       e7) quaternierter Polyvinylalkohol  
       e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

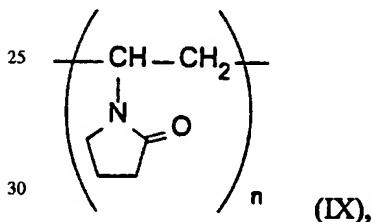
10      Wasserlösliche Polymere im Sinne der Erfindung sind solche Polymere, die bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind.

15      Die Coatings der erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können dabei aus einzelnen der vorstehend genannten Polymere hergestellt sein, es können aber auch Mischungen oder mehrlagige Schichtaufbauten aus den Polymeren verwendet werden. Die Polymere werden nachfolgend näher beschrieben.

15      Erfundungsgemäß bevorzugte wasserlösliche Polymere sind nichtionisch. Geeignete nicht-ionogene Polymere sind beispielsweise:

20      – Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Polyvinylpyrrolidone sind bevorzugte nichtionische Polymere im Rahmen der Erfindung.

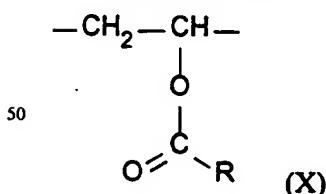
Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allg. Formel (IX)



30      die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und – K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von 130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygrokopische Pulver oder als wässrige, Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u. a.).

40      – Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere.

45      Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (X)

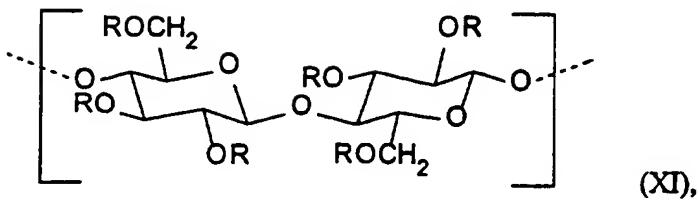


55      als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere (R = CH<sub>3</sub>) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

55      Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation.). Copolymere von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (IX) und (X).

60      – Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.

65      Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (XI) beschreiben,



in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (XI) für  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z. B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucose-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucose-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblich-weiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich; ihre wäßrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

Polyvinylalkohole, kurz als PVAL bezeichnet, sind Polymere der allgemeinen Struktur

$[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$

die in geringen Anteilen auch Struktureinheiten des Typs

$[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]$

enthalten. Da das entsprechende Monomer, der Vinylalkohol, in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere aber durch alkalisch katalysierte Umlagerung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen (vorzugsweise Methanol) in Lösung hergestellt. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmbaren Restanteil an Acetatgruppen enthalten.

Handelsübliche PVAL (z. B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500–2500 (entsprechend Molmassen von ca. 20.000–100.000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1–2 bzw. 11–13 Mol%.

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen.

Weitere erfundungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Amphopolymere sind amphotere Polymere, d. h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie  $-\text{COOH}$ - oder  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und  $-\text{COO}^-$ - oder  $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die  $-\text{COOH}$ - oder  $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfundungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z. B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z. B. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen sind. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat®2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfundungsgemäß besonders bevorzugte Amphi-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer® und Amphomer® LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere.

Geeignete zwitterionische Polymere sind beispielsweise die in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbarten Polymerisate. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind.

Erfundungsgemäß geeignete anionische Polymere sind u. a.:

– Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) und Gafset® (GAF) im Handel sind.

Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (X) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (XI) auf:

$[-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})]_n$  (XI)

5 – Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.

10 – Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden.

15 – Ppropolymere aus Vinylestern, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglycolen.

Solche gepropften Polymere von Vinylestern, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenoxiden werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenoxide in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einröhrt.

Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

Als Polyalkylenoxide kommen insbesondere Polyethylenglycole und Polypropylenglycole in Betracht. Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel XII

H-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH (XII)

25 genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe "PEG", so daß "PEG 200" ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel V entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5<sup>th</sup> Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax® PEG 200 (Union Carbide), Eimkapol® 200 (ICI Americas), Lipoxol® 200 MED (HÜLS America), Polyglycol® E-200 (Dow Chemical), Alkapol® PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol® E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

30 35 40 Polypropylenglycole (Kurzzichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel XIII

H-(O-CH-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH (XIII)

|

CH<sub>3</sub>

45 genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d. h. die Vertreter mit n = 2, 3 und 4 in Formel XIII.

Insbesondere können die auf Polyethylenglycole gepropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglycole gepropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

50 – gepropfte und vernetzte Copolymere aus der Copolymerisation von

- mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
- von Polyethylenglycol und
- einem Vernetzter

55 Das verwendete Polyethylenglycol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf.

Die nicht-ionischen Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allylaurat, Diethylinoleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen.

60 Die nicht-ionischen Monomeren können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinylessigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Ppropolameren enthalten sind.

65 Als Vernetzer werden vorzugsweise Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

Die vorstehend beschriebenen gepropften und vernetzten Copolymere werden vorzugsweise gebildet aus:

- 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,

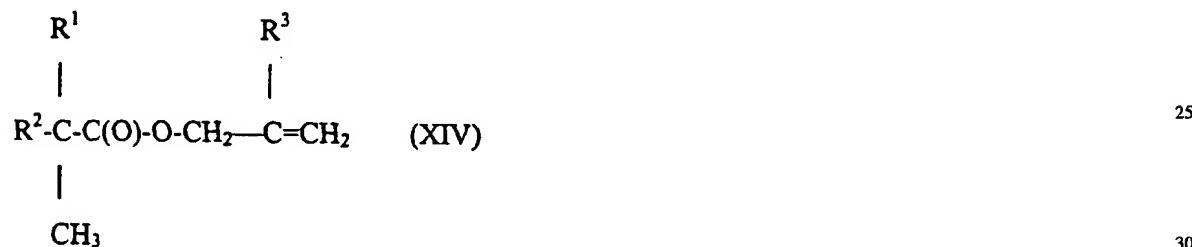
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglycol und
- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.
  - durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenes Copolymeren:

iii) Ester ungesättigter Alkohole und kurzketiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzketiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,  
ii) ungesättigte Carbonsäuren,  
iii) Ester langketiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe  
ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradketigen oder verzweigten C<sub>8-18</sub>-Alkohols

Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie  $-O-$ ,  $-NH-$ ,  $-S$  unterbrochen sein können.

- Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester

Diese Terpolymere enthalten Monomereinheiten der allgemeinen Formeln (II) und (IV) (siehe oben) sowie Monomer- einheiten aus einem oder mehreren Allyl- oder Methallylestern der Formel XIV:



worin  $R^3$  für -H oder  $-CH_3$ ,  $R^2$  für  $-CH_3$  oder  $-CH(CH_3)_2$  und  $R^1$  für  $-CH_3$  oder einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten  $C_{1-6}$ -Alkylrest steht und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten  $R^1$  und  $R^2$  vorzugsweise 7, 6, 5, 4, 3 oder 2 ist.

Die vorstehend genannten Terpolymeren resultieren vorzugsweise aus der Copolymerisation von 7 bis 12 Gew.-% Crotonsäure, 65 bis 86 Gew.-%, vorzugsweise 71 bis 83 Gew.-% Vinylacetat und 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 17 Gew.-% Allyl- oder Methallylesters der Formel IX. 35

- Tetra- und Pentapolymere aus
  - i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
  - ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
  - iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
  - iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in  $\alpha$ -Stellung verzweigten Monocarbonsäure.

Als Coatingmaterialien bieten sich bei den anionischen Polymeren insbesondere Polycarboxylate/Polykarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Polyasparaginsäure, Polyacetale und Dextrine an, die nachfolgend beschrieben werden.

Brauchbare organische Coatingmaterialien sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze aber auch in freier Form einsetzbaren Polycarbonsäuren. Polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekulmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Eigene Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzketigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymerre Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerre der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekulmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis

50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methylallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

5 Insbesondere als Coatingmaterialien bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

10 Weitere bevorzugte copolymerne Coatingmaterialien sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und DE-A-44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Coatingmaterialien polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

15 Weitere geeignete Coatingmaterialien sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Gluconoheptansäure erhalten.

20 Weitere, bevorzugt als Coatingmaterialien einsetzbare Polymere sind kationische Polymere. Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als "permanent kationisch" werden erfundungsgemäß solche Polymeren bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert der Mittels (also sowohl der Coatingschicht als auch des übrigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpers) eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

25 – quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR®400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.

30 – Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylmodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wakker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydime-thylsiloxane, Quaternium-80),

35 – Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia®Guar und Jaguar® vertiebenen Produkte,

– Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.

40 – Copolymeren des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymeren. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich.

45 – Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymeren, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.

– quaternierter Polyvinylalkohol

45 sowie die unter den Bezeichnungen

– Polyquaternium 2,  
– Polyquaternium 17,  
– Polyquaternium 18 und  
50 – Polyquaternium 27

55 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette. Die genannten Polymere sind dabei nach der sogenannten INCI-Nomenklatur bezeichnet, wobei sich detaillierte Angaben im CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5<sup>th</sup> Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, finden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Erfundungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate sowie polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymeren. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer®JR 400, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

60 Als Coatingmaterialien ebenfalls bevorzugt einsetzbar sind Carbon- oder Dicarbonsäuren, bzw. solche mit gerader Anzahl von C-Atomen. Besonders bevorzugte Carbon- oder Dicarbonsäuren sind dabei solche mit mindestens 4, vorzugsweise mit mindestens 6, besonders bevorzugt mit mindestens 8 und insbesondere solche mit 8 bis 13 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Dicarbonsäuren sind beispielsweise Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecansäure, Dodecansäure, Brassylsäure und deren Mischungen. Aber auch Tetradecansäure, Pentadecansäure und Thapsisäure sind geeignete Coatingmaterialien. Besonders bevorzugte Carbonsäuren sind solche mit 12 bis 22 C-Atomen, wobei solche mit 18 bis 22 Kohlenstoffatomen besonders bevorzugt sind. Der Einsatz der weiter oben beschriebenen Desintegrationshilfsmittel ist insbesondere bei Säurecoatingschichten empfehlenswert, wobei übliche Einsatzkonzentrationen für die Desintegrationshilfsmittel in den Coatingschichten bei 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Coatingschicht, liegen.

Unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Coatingschicht sind erfundungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Coatingschicht, die Teil c) in der Kavität fixiert, eine Dicke von 1 bis 150 µm, vorzugsweise von 2 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 75 µm und insbesondere von 10 bis 50 µm, aufweist.

Die Hohlraumfüllung [Teil c)] kann auch in flüssiger, gelförmiger, pastöser oder plastischer Form in den Hohlraum eingebracht werden. In den Fällen, in denen die Kavität nicht durch Schritt d) des erfundungsgemäßen Verfahrens verschlossen wird, sondern die Hohlraumfüllung eine außenliegende Oberfläche aufweist, ist es bevorzugt, daß Teil c) nach dem einbringen in die Kavität aushärtet. Neben dem Abkühlen von hochviskosen Schmelzen zu harten Partikeln können auch andere Härtungsmechanismen genutzt werden. So ist es erfundungsgemäß ebenfalls möglich, Suspensionen oder Emulsionen von Aktivsubstanzen in härtbaren Matrices für den Schritt c) zu verwenden, wobei die Härtung beispielsweise durch Strahlung (UV-Licht, Gammastrahlen, Mikrowellen) oder chemische Reaktion (Einsatz von Härtern, Oxidation, Reduktion, Polymerisation, Polykondensation, Polyaddition usw.) erfolgt.

Wird als Hohlraumfüllung eine durch Temperaturniedrigung erstarrende Schmelze eingesetzt, so wird diese durch Erwärmen einer Zusammensetzung aus Aktivsubstanz(en) und optionalen Trägerstoffen sowie schmelzbaren Matrixstoffen in eine fließfähige Schmelze überführt. Diese Schmelze wird dann in den Hohlraum eingefüllt und abkühlen gelassen, wobei Erstarrung eintritt. Als schmelzbare Matrixstoffe eignen sich die vorstehend ausführlich beschriebenen Hüllmaterialien, insbesondere Paraffine, Polyethylen- und Polypropylenglycole, Wachse und deren Mischungen.

An die optionale Befüllung des Hohlraums und das Einsetzen des Kernformkörpers b) in den Basisformkörper a) mit konischer Kavität schließt sich in bestimmten Fällen (siehe oben) der Verfahrensschritt d) an, in dem der Formkörper optional nachbehandelt wird. Die erfundungsgemäß hergestellten Formkörper können – wie oben beschrieben – ganz oder teilweise mit einer Beschichtung versehen werden. Verfahren, in denen die Nachbehandlung in Schritt d) im Aufbringen einer Coatingschicht auf den gesamten Formkörper besteht, sind erfundungsgemäß bevorzugt. Die hierzu einsetzbaren Coatingmaterialien wurden bereits ausführlich beschrieben.

Die erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können nach der Herstellung verpackt werden, wobei sich der Einsatz bestimmter Verpackungssysteme besonders bewährt hat. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Kombination aus (einem) erfundungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n) und einem den oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

Das Verpackungssystem der Kombination aus Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n) und Verpackungssystem weist erfundungsgemäß eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag auf, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. Die genannten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Prüfbedingungen, die in der DIN-Norm 53122 genannt werden, wobei laut DIN 53122 minimale Abweichungen zulässig sind (23 ± 1°C, 85 ± 2% rel. Feuchte). Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate eines gegebenen Verpackungssystems bzw. Materials läßt sich nach weiteren Standardmethoden bestimmen und ist beispielsweise auch im ASTM-Standard E-96-53T ("Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form") und im TAPPI Standard T464 m-45 ("Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature and Humidity") beschrieben. Das Meßprinzip gängiger Verfahren beruht dabei auf der Wasseraufnahme von wasserfreiem Calciumchlorid, welches in einem Behälter in der entsprechenden Atmosphäre gelagert wird, wobei der Behälter an der Oberseite mit dem zu testenden Material verschlossen ist. Aus der Oberfläche des Behälters, die mit dem zu testenden Material verschlossen ist (Permeationsfläche), der Gewichtszunahme des Calciumchlorids und der Expositionzeit läßt sich die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate nach

$$FDDR = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} \left[ \text{g} / \text{m}^2 / 24\text{h} \right]$$

berechnen, wobei A die Fläche des zu testenden Materials in cm<sup>2</sup>, x die Gewichtszunahme des Calciumchlorids in g und y die Expositionzeit in h bedeutet.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, oft als "relative Luftfeuchtigkeit" bezeichnet, beträgt bei der Messung der Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate im Rahmen der vorliegenden Erfindung 85% bei 23°C. Die Aufnahmefähigkeit von Luft für Wasserdampf steigt mit der Temperatur bis zu einem jeweiligen Höchstgehalt, dem sogenannten Sättigungsgehalt, an und wird in g/m<sup>3</sup> angegeben. So ist beispielsweise 1 m<sup>3</sup> Luft von 17° mit 14,4 g Wasserdampf gesättigt, bei einer Temperatur von 11° liegt eine Sättigung schon mit 10 g Wasserdampf vor. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehalts zu dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungs-Gehalt. Enthält beispielsweise Luft von 17° 12 g/m<sup>3</sup> Wasserdampf, dann ist die relative Luftfeuchtigkeit = (12/14,4) · 100 = 83%. Kühlte man diese Luft ab, dann wird die Sättigung (100% r. L.) beim sogenannten Taupunkt (im Beispiel: 14°) erreicht, d. h., bei weiterem Abkühlen bildet sich ein Niederschlag in Form von Nebel (Tau). Zur quantitativen Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt man Hygrometer und Psychrometer.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% bei 23°C läßt sich beispielsweise in Laborkammern mit Feuchtigkeitskontrolle je nach Gerätetyp auf +/- 2% r. L. genau einstellen. Auch über gesättigten Lösungen bestimmter Salze bilden sich in geschlossenen Systemen bei gegebener Temperatur konstante und wohldefinierte relative Luftfeuchtigkeiten aus, die auf dem Phasen-Gleichgewicht zwischen Partialdruck des Wassers, gesättigter Lösung und Bodenkörper beruhen.

Die erfundungsgemäßen Kombinationen aus Wasch- und Reinigungsmittelformkörper und Verpackungssystem können selbstverständlich ihrerseits in Sekundärverpackungen, beispielsweise Kartonagen oder Trays, verpackt werden, wobei an die Sekundärverpackung keine weiteren Anforderungen gestellt werden müssen. Die Sekundärverpackung ist demnach möglich, aber nicht notwendig.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verpackungssysteme weisen eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von  $0,5 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  bis weniger als  $15 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$  auf.

Das Verpackungssystem der erfundungsgemäßen Kombination umschließt je nach Ausführungsform der Erfindung einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper. Es ist dabei erfundungsgemäß bevorzugt, entweder einen Formkörper derart zu gestalten, daß er eine Anwendungseinheit des Wasch- und Reinigungsmittels umfaßt, und diesen Formkörper einzeln zu verpacken, oder die Zahl an Formkörpern in eine Verpackungseinheit einzupacken, die in Summe eine Anwendungseinheit umfaßt. Bei einer Solldosierung von 80 g Wasch- und Reinigungsmittel ist es also erfundungsgemäß möglich, einen 80 g schweren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herzustellen und einzeln zu verpacken, es ist erfundungsgemäß aber auch möglich, zwei je 40 g schwere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in eine Verpackung einzupacken, um zu einer erfundungsgemäßen Kombination zu gelangen. Dieses Prinzip läßt sich selbstverständlich erweitern, so daß erfundungsgemäß Kombinationen auch drei, vier, fünf oder noch mehr Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in einer Verpackungseinheit enthalten können. Selbstverständlich können zwei oder mehr Formkörper in einer Verpackung unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, bestimmte Komponenten räumlich voneinander zu trennen, um beispielsweise Stabilitätsprobleme zu vermeiden.

Das Verpackungssystem der erfundungsgemäßen Kombination kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und beliebige äußere Formen annehmen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der leichteren Verarbeitbarkeit sind allerdings Verpackungssysteme bevorzugt, bei denen das Verpackungsmaterial ein geringes Gewicht hat, leicht zu verarbeiten und kostengünstig ist. In erfundungsgemäß bevorzugten Kombinationen besteht das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie.

Dabei können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper unsortiert, d. h. als lose Schüttung, in einen Beutel aus den genannten Materialien gefüllt werden. Es ist aber aus ästhetischen Gründen und zur Sortierung der Kombinationen in Sekundärverpackungen bevorzugt, die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzeln oder zu mehreren sortiert in Säcke oder Beutel zu füllen. Für einzelne Anwendungseinheiten der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die sich in einem Sack oder Beutel befinden, hat sich in der Technik der Begriff "flow pack" eingebürgert. Solche "flow packs" können dann – wiederum vorzugsweise sortiert – optional in Umverpackungen verpackt werden, was die kompakte Angebotsform des Formkörpers unterstreicht.

Die bevorzugt als Verpackungssystem einzusetzenden Säcke bzw. Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier bzw. Kunststoffolie können auf die unterschiedlichste Art und Weise gestaltet werden, beispielsweise als aufgeblähte Beutel ohne Mittelnahrt oder als Beutel mit Mittelnahrt, welche durch Hitze (Heißverschmelzen), Klebstoffe oder Klebebänder verschlossen werden. Einschichtige Beutel- bzw. Sackmaterialien sind die bekannten Papiere, die gegebenenfalls imprägniert sein können, sowie Kunststofffolien, welche gegebenenfalls coextrudiert sein können. Kunststofffolien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verpackungssystem eingesetzt werden können, sind beispielsweise in Hans Dominighaus "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf 1988, Seite 193, angegeben. Die dort gezeigte Abb. 111 gibt gleichzeitig Anhaltspunkte zur Wasserdampfdurchlässigkeit der genannten Materialien.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Kombinationen enthalten als Verpackungssystem einen Sack oder Beutel aus einschichtiger oder laminierter Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 20 bis 100  $\mu\text{m}$  und insbesondere von 25 bis 50  $\mu\text{m}$ .

Obwohl es möglich ist, neben den genannten Folien bzw. Papieren auch wachsbeschichtete Papiere in Form von Kartonagen als Verpackungssystem für die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzusetzen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt. Der Begriff "Verpackungssystem" kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer die Primärverpackung der Formkörper, d. h. die Verpackung, die an ihrer Innenseite direkt mit der Formkörperoberfläche in Kontakt ist. An eine optionale Sekundärverpackung werden keinerlei Anforderungen gestellt, so daß hier alle üblichen Materialien und Systeme eingesetzt werden können.

Wie bereits weiter oben erwähnt, enthalten die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der erfundungsgemäßen Kombination je nach ihrem Verwendungszweck weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in variierten Mengen. Unabhängig vom Verwendungszweck der Formkörper ist es erfundungsgemäß bevorzugt, daß der bzw. die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30% bei 35°C aufweist/aufweisen.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper kann dabei nach gängigen Methoden bestimmt werden, wobei im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen folgende Vorgehensweise gewählt wurde: Ein wasserundurchlässiges 1-Liter-Gefäß mit einem Deckel, welcher eine verschließbare Öffnung für das Einbringen von Proben aufweist, wurde mit insgesamt 300 g Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern gefüllt und 24 h bei konstant 23°C gehalten, um eine gleichmäßige Temperatur von Gefäß und Substanz zu gewährleisten. Der Wasserdampfdruck im Raum über den Formkörpern kann dann mit einem Hygrometer (Hygrotest 6100, Testoterm Ltd., England) bestimmt werden. Der Wasserdampfdruck wird nun alle 10 Minuten gemessen, bis zwei aufeinanderfolgende Werte keine Abweichung zeigen (Gleichgewichtsfeuchtigkeit). Das o. g. Hygrometer erlaubt eine direkte Anzeige der aufgenommenen Werte in % relater Feuchtigkeit.

Ebenfalls bevorzugt sind Ausführungsformen der erfundungsgemäßen Kombination, bei denen das Verpackungssystem wiederverschließbar ausgeführt ist. Auch Kombinationen, bei denen das Verpackungssystem eine Microporformation aufweist, lassen sich erfundungsgemäß mit Vorzug realisieren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Waschverfahren zum Waschen von Textilien in einer Haushaltswaschmaschine, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen oder mehrere erfundungsgemäß(n) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in die Einspülkammer der Waschmaschine einlegt und ein Waschprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf der bzw. die Formkörper eingespült werden.

Der bzw. die Formkörper müssen aber nicht über die Einspülkammer dosiert werden, sondern können auch direkt in die Waschtrommel gegeben werden. Hierbei kann sowohl eine Dosierhilfe, beispielsweise ein Netzdosierer, zum Einsatz

kommen, die Formkörper können aber auch ohne Dosierhilfe direkt zu der Wäsche in die Trommel gegeben werden. Ein Waschverfahren zum Waschen von Textilien in einer Haushaltswaschmaschine, bei dem man einen oder mehrere erfundungsgemäße(n) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit oder ohne Dosierhilfe in die Waschtrommel der Waschmaschine einlegt und ein Waschprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf der bzw. die Formkörper aufgelöst werden, ist daher ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Wie weiter oben erwähnt, lassen sich auch Reinigungsmittetabletten für das maschinelle Geschirrspülen nach dem erfundungsgemäßen Verfahren herstellen. Dementsprechend ist ein Reinigungsverfahren zum Reinigen von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen oder mehrere erfundungsgemäße(n) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in die Dosierkammer der Spülmaschine einlegt und ein Spülprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf sich die Dosierkammer öffnet und der bzw. die Formkörper aufgelöst werden, ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Auch beim erfundungsgemäßen Reinigungsverfahren kann man auf die Dosierkammer verzichten und den bzw. die erfundungsgemäßen Formkörper beispielsweise in den Besteckkorb einlegen. Selbstverständlich ist aber auch hier der Einsatz einer Dosierhilfe, beispielsweise eines Körbchens, das im Spülraum angebracht wird, problemlos möglich. Dementsprechend ist ein Reinigungsverfahren zum Reinigen von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, bei dem man einen oder mehrere erfundungsgemäße(n) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit oder ohne Dosierhilfe in den Spülraum der Spülmaschine einlegt und ein Spülprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf der bzw. die Formkörper aufgelöst werden, ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

## Patentansprüche

20

1. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, umfassend
  - a) einen verpreßten Teil, der mindestens eine Kavität aufweist,
  - b) einen weiteren festen Teil, der mindestens anteilsweise in der Kavität eingeschlossen vorliegt, dadurch gekennzeichnet, daß die Kavität in Teil a) konisch geformt ist.
2. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Teil b) diese Kavität nicht vollständig ausfüllt.
3. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Teil b) die Kavität verschließt und der verbleibende Hohlraum somit vollständig von a) und b) umschlossen ist.
4. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kavität in Teil a) die Form eines einseitig offenen konischen Lochs aufweist.
5. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kavität einen kreisrunden Querschnitt aufweist.
6. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der geringste Durchmesser der konischen Kavität in Teil a) maximal 3 mm, vorzugsweise maximal 2,5 mm und insbesondere maximal 2 mm kleiner ist als sein größter Durchmesser.
7. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die konische Mulde eine oder mehrere Erhebungen und/oder Vertiefungen, vorzugsweise aufweist, die aus ihrem Boden heraus- und/oder hineinragen.
8. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der in die Mulde einfügbare Teil eine der Erhebung/Vertiefung in Teil a) entsprechende Vertiefung/Erhebung aufweist.
9. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Teil a) zu Teil(en) b) 1 : 1 bis 100 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 80 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 50 : 1 und insbesondere 4 : 1 bis 30 : 1 beträgt.
10. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die nach außen sichtbare Oberfläche des Teils b) 1 bis 25%, vorzugsweise 2 bis 20%, besonders bevorzugt 3 bis 15% und insbesondere 4 bis 10% der Gesamtoberfläche des befüllten Formkörpers ausmacht.
11. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis vom durch die Teile a) und b) gebildeten Hohlraum zum Gesamtformkörper 1 : 1 bis 50 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 40 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 30 : 1 und insbesondere 4 : 1 bis 20 : 1 beträgt.
12. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sich Teil b) schneller löst als Teil a).
13. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis I 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich Teil b) langsamer löst als Teil a).
14. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper [Teil a)] eine Dichte oberhalb von 1000 kgdm<sup>-3</sup>, vorzugsweise oberhalb von 1025 kgdm<sup>-3</sup>, besonders bevorzugt oberhalb von 1050 kgdm<sup>-3</sup> und insbesondere oberhalb von 1100 kgdm<sup>-3</sup> aufweist.
15. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gerüststoffe in Mengen von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
16. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% uns insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
17. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonate, besonders bevorzugt

5

10

15

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# DE 199 41 266 A 1

Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

5. 18. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilicate, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

10. 19. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gesamtensidgehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, aufweist.

15. 20. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Bleichmittel aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumperborat und Natriumpercarbonat, in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers Masse, enthält.

20. 21. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Bleichaktivatoren aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylen diamine, insbesondere Tetraacetyl ethylen diamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-

25. 22. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

30. 23. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder, Farb- und/oder Duftstoffe in Gesamt Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

35. 24. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Kernformkörper [Teil b)] mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Enzyme, Tenside, soil-release-Polymere, Desintegrationshilfsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Silberschutzmittel und Mischungen hieraus, enthält.

40. 25. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingefügte Kernformkörper Bleichmittel enthält, während mindestens ein anderer Teil Bleichaktivatoren enthält.

26. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingefügte Kernformkörper Bleichmittel enthält, während mindestens ein anderer Teil Enzyme enthält.

45. 27. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingefügte Kernformkörper Bleichmittel enthält, während mindestens ein anderer Teil Korrosionsschutzmittel enthält.

28. Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder der in den Basisformkörper eingefügte Kernformkörper Bleichmittel enthält, während mindestens ein anderer Teil Tenside, vorzugsweise nichtionische Tenside, unter besonderer Bevorzugung alkoxylierter Alkohole mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Alkylenoxideinheiten, enthält.

50. 29. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper und/oder der Kernformkörper denselben Wirkstoff in unterschiedlichen Mengen enthalten.

30. Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, gekennzeichnet durch die Schritte

a) Verpressen teilchenförmiger Vorgemische zu Formkörpern, die mindestens eine konisch geformte Kavität aufweisen,

b) Herstellung von Formkörpern, die mindestens anteilsweise in die Kavität einfügbar sind,

c) Einsetzen der Verfahrensendprodukte des Verfahrensschritts b) in die konische Kavität der Verfahrensendprodukte des Verfahrensschritts a),

d) optionale Nachbehandlung der Formkörper.

31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die teilchenförmigen Vorgemische in Schritt a) ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweisen.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, daß die teilchenförmigen Vorgemische in Schritt a) Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm, aufweisen.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Verpressung in Schritt a) bei Preßdrücken von 0,01 bis 50 kNcm<sup>-2</sup>, vorzugsweise von 0,1 bis 40 kNcm<sup>-2</sup> und insbesondere von 1 bis 25 kNcm<sup>-2</sup> erfolgt.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) mehrschichtige

# DE 199 41 266 A 1

Formkörper in an sich bekannter Weise hergestellt werden, indem mehrere unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden.

35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) zweischichtige Formkörper hergestellt werden, indem zwei unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden, von denen eines ein oder mehrere Bleichmittel und das andere ein oder mehrere Enzyme und/oder Bleichaktivatoren enthält.

5

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper in Schritt b) durch Gießverfahren, Strangpressen, Extrusion oder Sinterung hergestellt werden.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper in Schritt b) durch Tablettierung hergestellt werden.

10

38. Kombination aus (einem) Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper(n) nach einem der Ansprüche 1 bis 28 und einem den oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 g/m<sup>2</sup>/Tag bis weniger als 20 g/m<sup>2</sup>/Tag aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

39. Waschverfahren zum Waschen von Textilien in einer Haushaltswaschmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder mehrere Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 28 in die Einspülkammer der Waschmaschine einlegt und ein Waschprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf der bzw. die Formkörper eingespült werden.

15

40. Waschverfahren zum Waschen von Textilien in einer Haushaltswaschmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 28 mit oder ohne Dosierhilfe in die Waschtrommel der Waschmaschine einlegt und ein Waschprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf der bzw. die Formkörper aufgelöst werden.

20

41. Reinigungsverfahren zum Reinigen von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 28 in die Dosierkammer der Spülmaschine einlegt und ein Spülprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf sich die Dosierkammer öffnet und der bzw. die Formkörper aufgelöst werden.

25

42. Reinigungsverfahren zum Reinigen von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 28 mit oder ohne Dosierhilfe in den Spülraum der Spülmaschine einlegt und ein Spülprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf der bzw. die Formkörper aufgelöst werden.

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**



## ~~TRANSLATION:~~

(19) Federal Republic of Germany -- German Patent Office

## (12) Offenlegungsschrift

**EARLY DISCLOSURE**  
[Unexamined Patent Application]

(10) Document No.: DE 199 41 266 A

(51) Intl. Cl.<sup>7</sup>: C 11 D 17/00

(21) File No.: 199 41 266.9

(22) Application Date: August 31, 1999

(43) Publication Date Of Unexamined Document On Which No Grant Has Taken Place: March 8, 200

(71) Applicant: Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventors: Holderbaum, Thomas, Dr., 40789 Monheim, DE  
Richter, Bernd, Dr., 42799 Leichlingen, DE

The following information is derived from documents submitted by the applicant.

(54) Title of the Invention:

# MULTIPHASE WASHING MACHINE AND DISHWASHER DETERGENT TABLETS WITH A SPECIALLY SHAPED CAVITY\*

\* Translation Editor's Note: The German title actually reads, "TABLETS WITH A SPECIALLY SHAPED CAVITY", but that does not convey much information. Apparently, someone at esp@ce agrees, because the following is the English title that appears at esp@ce for this patent: "Composite multiphase shaped detergents useful in textile washing machines and in dishwashers have one part with a conical cavity containing the other part, optionally with

*optical differentiation." They are using "Waschmittel" (detergent) to apply to washing machines and "Reinigungsmittel" (detergent) to apply to dishwashers, which is why they put the information about washing machines and dishwashers in the title. The business about "shaped detergents" is questionable, since all the English material we could find on this subject refers to them as "detergent tablets". "Optical" is incorrect and should be "visual", but since it's not in the German title, we see no reason to put it in the English title. Once we got into the body of the text, we thought it would be unnecessarily wordy to keep repeating "washing machine and dishwasher detergent tablets," so we started to call them simply detergent tablets (see second paragraph of the "Specification").*

(57) Abstract:

The present invention concerns multiphase washing machine and dishwasher detergent tablets and a method for producing them, in which a particulate premix is compressed to form a tablet (part (a)), which has at least one conically shaped cavity. Another solid part (part (b)) is inserted in the cavity in part (a) and preferably does not completely fill the cavity.

Federal Printing Office 01.01 002 070/450/1 13

S P E C I F I C A T I O N

The present invention concerns washing machine and dishwasher detergent tablets, methods for producing them, and their use.

Washing machine and dishwasher detergent tablets (hereinafter referred to simply as "detergent tablets") have been extensively described in the prior-art literature and are becoming increasingly popular with consumers due to their simplicity of dosing. Tableted detergents have

a number of advantages over powdered products: They are easier to dose and to handle, and they have advantages with respect to storage and shipping due to their compact structure. Therefore, the prior art on detergent tablets is extremely broad, and this is also reflected in the patent literature. The idea of providing different regions of a tablet with different compositions to allow certain ingredients to be released only under well-defined conditions in the washing or cleaning cycle is one which occurred to the developers of tableted products at an early stage of development. In this regard, besides core/shell and ring/core tablets, which were already sufficiently well known from the pharmaceutical industry, especially multilayer tablets have become generally accepted and are now being offered for many washing, cleaning, and personal hygiene applications. Visual differentiation of the products is also becoming increasingly important, so that single-phase and single-color tablets for washing and cleaning applications have been largely displaced by multiphase tablets. Two-layer tablets with one white and one colored layer or with two differently colored layers are now standard commercial products. There are also inlay tablets, ring/core tablets, laminated tablets, etc., but they tend to occupy a secondary position in the market.

Multiphase cleansing tablets for the bathroom are described, for example, in EP 0 055 100 (Jeyes Group). This document discloses toilet cleansing blocks, which consist of a shaped body made of a slowly dissolving cleanser composition, in which a bleaching agent tablet is embedded. It also discloses a wide variety of embodiments of multiphase tablets. According to the teaching of the cited document, the shaped bodies are produced either by inserting a compressed bleaching agent tablet into a mold and then pouring the cleanser composition around the tablet or by pouring a portion of the cleanser composition into the mold, inserting the compressed bleaching agent tablet and then possibly pouring a further amount of the cleanser

composition over the bleaching agent tablet.

EP 0 481 547 (Unilever) also describes multiphase detergent tablets for dishwashing machines. These tablets have the form of core/shell tablets and are produced by compression of the components in stages: First, a bleaching composition is compressed into a tablet, which is placed in a die cavity that is half-filled with a polymer composition, and then the die cavity is filled with additional polymer composition. Compression is then applied to produce a bleaching tablet with a polymer shell. The process is then repeated with an alkaline detergent composition to obtain a three-phase tablet.

Another method for producing visually differentiated detergent tablets is described in the International Patent Applications WO 99/06522, WO 99/27063, and WO 99/27067 (Procter & Gamble). According to the teaching of these documents, a tablet with a cavity filled with a solidifying melt is produced. Alternatively, the cavity is filled with a powder, which is fixed in the cavity by means of a coating layer. A common feature of all three patent applications is that the region around the cavity is not to be compressed, since "pressure-sensitive" components are to be protected in this way.

The method described in the prior art for preparing melts, in which tablets are inserted or which are to be poured into shaped bodies, includes a heat treatment. In addition, the exact metering of liquid to pasty media and the subsequent cooling entail considerable technical expense, which, depending on the composition of the melt, is wasted to some extent due to shrinkage during cooling and the resulting detachment of the filling. The process of filling cavities with powdered ingredients and fixing them by means of a coating is also expensive and plagued by similar stability problems.

Conventional tableting of multilayer tablets in the area of detergent tablets also has

limitations if one layer is intended to constitute only a small portion of the total tablet. If the layer thickness falls below a certain limit, compressing a layer that adheres to the remainder of the tablet becomes increasingly difficult.

With the use of special transfer and centering devices, separately produced tablets can be placed in larger die cavities that already contain particulate premix for larger tablets and compressed together with the premix to form shell/core tablets or inlay tablets. In this method, the double loading of the "core" with high compression pressure is a disadvantage, as is the high equipment expense.

Therefore, the older German Patent Application DE 199 09 271.0 (Henkel) proposes an alternative method for producing multiphase detergent tablets, in which a particulate premix is compressed into tablets, on the surface of which adhesion promoters are optionally applied, after which additional active substance, e.g., in the form of precompressed tablets, is applied. The cited document also describes the introduction of pretabulated active substance (mixtures) into cavities of other tablets.

The objective of the present invention was to further develop the method described in the older German Patent Application DE 199 09 271.0. In particular, it was desired that the use of adhesion promoters be eliminated. A further objective of the present invention was to make available tablets in which even temperature-sensitive ingredients could be introduced in well-defined regions, such that the well-defined region was to be subject to no limitations with respect to its size in relation to the total tablet. In addition, we wished, on the one hand, to achieve visual differentiation from conventional two-layer tablets and, on the other hand, to ensure that the tablets could be reliably produced without having to use any very great technical resources, without the tablets having any disadvantages with respect to stability, and without having to

worry about dosing inaccuracies.

It was then found that the specified disadvantages are avoided if "cores" are pressed into a specially shaped cavity of a precompressed tablet. In this way, the adhesion of the filling is improved even without the use of adhesion promoters, thermal stress on the ingredients is eliminated, and equipment expense is minimized.

The object of a first embodiment of the present invention is detergent tablets, which have

(a) a compressed part that has at least one cavity; and

(b) another solid part that is at least partially enclosed in the cavity,

such that the cavity in part (a) is conically shaped.

The cavity in the compressed part (a) of the tablet of the invention can have any shape. It can pass completely through the tablet, i.e., it can have an opening on more than one side, for example, on the upper side and lower side of the tablet, but it can also be a cavity that does not pass through the entire tablet, i.e., its opening is visible on only one side of the tablet.

The tablets of the invention may have any geometric shape, with special preference being given to concave, convex, biconcave, biconvex, cubic, tetragonal, orthorhombic, cylindrical, spherical, cylindrical-segmental, discoid, tetrahedral, dodecahedral, octahedral, conical, pyramidal, ellipsoid, pentagonal-prismatic, heptagonal-prismatic and octagonal-prismatic, and rhombohedral forms. It is also possible to realize completely irregular outlines, such as arrow or animal shapes, trees, clouds, etc. If the tablets of the invention have corners and edges, these are preferably rounded. An embodiment with rounded corners and beveled (chamfered) edges is preferred for additional visual differentiation.

Naturally, the compressed parts (a) of the tablets of the invention can also be produced as multiphase parts. In this regard, two-layer tablets have proven especially effective for reasons

related to the economics of the process.

The cavity in part (a) of the tablet of the invention is preferably open on one side, so that part (a) is a "recessed tablet". Detergent tablets of the invention, in which the cavity in part (a) has the form of a conical hole that is open on one side, are preferred. These tablets of the invention can have any geometric shape, with special preference being given to concave, convex, biconcave, biconvex, cubic, tetragonal, orthorhombic, cylindrical, spherical, cylindrical-segmental, discoid, tetrahedral, dodecahedral, octahedral, conical, pyramidal, ellipsoid, pentagonal-prismatic, heptagonal-prismatic and octagonal-prismatic, and rhombohedral forms. It is also possible to realize completely irregular outlines, such as arrow or animal shapes, trees, clouds, etc. If the tablets have corners and edges, they are preferably rounded. An embodiment with rounded corners and beveled (chamfered) edges is preferred for additional visual differentiation.

The shape of the recess can also be freely selected, but preferred tablets are those in which at least one recess has a concave, convex, biconcave, biconvex, cubic, tetragonal, orthorhombic, cylindrical, spherical, cylindrical-segmental, discoid, tetrahedral, dodecahedral, octahedral, conical, pyramidal, ellipsoid, pentagonal-prismatic, heptagonal-prismatic and octagonal-prismatic, or rhombohedral form. It is also possible to realize completely irregular recess shapes, such as arrow or animal shapes, trees, clouds, etc. As in the case of the tablets themselves, recesses with rounded corners and edges or with rounded corners and chamfered edges are preferred.

In preferred embodiments of the present invention, part (b) does not completely fill the cavity in part (a). In tablets of this type, a hollow space [*Ordinarily, "Hohlraum" would be "cavity", but it is necessary to distinguish this hollow space from the cavity in part (a). This*

*hollow space is the part of the cavity in part (a) that is not filled by part (b) -- Tr. Ed.]* is present between parts (a) and (b) and can be filled with additional active ingredients.

To improve the adhesion between parts (a) and (b) of the detergent tablets of the invention, a “plug-like principle” can be additionally used in embodiments in which the tablet has a recess. In these cases, the bottom surface of the recess is provided with an elevation, which can be easily realized during production by a corresponding depression in the press punch. Naturally, the bottom surface of the recess can also be produced with several elevations. Detergent tablets that are characterized by the fact that the conical recess preferably has one or more elevations and/or depressions that project out of and/or into the bottom surface of the recess are preferred embodiments of the present invention.

In embodiments of this type, part (b), which can be inserted into the conical cavity of part (a), is provided with a corresponding depression, which encloses the plug projecting from the bottom surface of the recess. Detergent tablets in which the part that can be inserted into the recess has a depression/elevation that corresponds to the elevation/depression in part (a) are likewise preferred.

Regardless of the type of cavity (i.e., one which passes completely through the tablet or one which forms a recess), preferred detergent tablets are those in which the cavity has a circular cross section.

The cavity in part (a) of the detergent tablets of the invention has a conical shape. In the context of the present invention, the term “conical” is understood to mean that the two opposite openings of the cavity or the opening of the cavity and its horizontal bottom surface have different greatest diameters. Accordingly, if one takes a longitudinal section through the cavity, the length of the line segment that joins the two edges on the upper side is longer or shorter than

the length of the corresponding line segment on the lower side. These line segments are measured as straight lines. Thus, if the upper or lower side has a convex or concave curvature, the length of the line segment is then the length of the imaginary straight line that would join the two outer edges. The simplest way to explain this is for the case of the frustum of a right circular cone: The diameter of one of the two circular horizontal bases is smaller than the other (otherwise, we would be dealing with a cylinder). Starting from this geometry, this principle can, of course, be applied to all other geometries, for example, square, rectangular, pentagonal, hexagonal, heptagonal or completely irregular bases. Naturally, it is also possible to combine different geometries, so that one of the horizontal boundary surfaces (bases) can be a circle, an ellipse or a rhombus, while the other horizontal boundary surface has a different shape, for example, a square, octagon or irregular plane figure. When the surfaces are noncircular, the applicable criterion is that the horizontal line joining the edges of one of the bases must be shorter than the corresponding horizontal line joining the edges of the other base, preferably for each vertical (longitudinal) section through the cavity. The conical shaping of the cavity can also be described in the following way: One takes the larger "base" (i.e., the opening with the larger area; when a recess is involved, the sole opening necessarily has a larger area than the base of the recess, since overcuts cannot be pressed) and imagines a prism having this base. When the actual form of the cavity "fits into" this prism, then the cavity is conical in the context of the present invention. In this connection, the actual form of the cavity preferably has no contact at any point with the wall of the imagined prism, and the criterion stated above is satisfied, namely, that the horizontal line joining the edges of one of the bases must be shorter than the corresponding horizontal line joining the edges of the other base, preferably for each vertical (longitudinal) section through the cavity.

In light of the sizes and weights of standard detergent tablets, which, with respect to size, are 5-100 mm, preferably 7.5-75 mm, and especially 10-50 mm and, with respect to weight, are 10-120 g, preferably 15-80 g, and especially 20-50 g, preferred detergent tablets are particularly those in which the smallest diameter of the conical cavity in part (a) is at most 3 mm smaller than its largest diameter, preferably at most 2.5 mm smaller, and especially at most 2 mm smaller.

Again, the term "diameter" in this context denotes the shortest line joining the edges in the longitudinal section of the cavity; in the case of irregularly shaped cavities, this criterion is preferably satisfied for every vertical section.

Part (b) of the tablets of the invention is at least partially contained in the conical cavity of part (a), and the cavity is not completely filled, but rather a hollow space remains in part (a). Depending on the design of the cavity in the compressed part (a), part (b) can completely seal the remaining hollow space, but it is also possible, for example, that part (b) closes only one end of a hole that passes completely through part (a), and the remainder of the cavity, which in essence then constitutes a recess, represents the remaining hollow space. On the other hand, part (b) can also be inserted like a plug into a cavity in part (a) that is open at only one end, which results in the formation of a hollow space that has no contact with any outer surfaces of the tablet.

Detergent tablets in which part (b) seals the cavity in part (a), so that the remaining hollow space is completely enclosed by parts (a) and (b), are preferred in accordance with the invention.

Of course, this embodiment is not limited to the sealing of recessed tablets, but rather a conical hole that passes completely through the compressed part (a) can be sealed by a correspondingly shaped part (b) or by two different parts (b), so that a hollow space is formed inside the tablet. In a logical extension of this principle, it is also possible to seal conical cavities with several openings by one or more parts (b). Detergent tablets that are characterized by the

fact that a conical hole that passes completely through part (a) is sealed with two parts (b) are especially preferred.

The size of the recess or of the hole passing completely through the tablet in relation to the whole tablet depends on the purpose for which the tablets are intended. The size of the cavity and the size of the part (b) that does not completely fill the cavity can vary, depending on how much additional active substance is to be used to fill the remaining hollow space and on whether this remaining hollow space is to hold a relatively small or large amount of active substance. Regardless of the intended application, preferred detergent tablets are those in which the ratio by weight of part (a) to part(s) (b) is 1:1 to 100:1, preferably 2:1 to 80:1, more preferably 3:1 to 50:1, and most preferably 4:1 to 30:1.

Besides the specified ratio by volume [*Since no ratios by volume have been given, this whole sentence is somewhat absurd and merely repeats the ratios by weight given in the preceding paragraph. The claims do not give any volume ratios either, so we guess the world will never know what the inventors had in mind -- Tr. Ed.*], a ratio by weight of the two parts can also be specified, in which the two values are correlated with each other by the density of parts (a) and (b). Regardless of the density of the individual parts (a) and (b), preferred detergent tablets in accordance with the invention are those in which the ratio by weight of part (a) to part(s) (b) is 1:1 to 100:1, preferably 2:1 to 80:1, more preferably 3:1 to 50:1, and most preferably 4:1 to 30:1.

Similar specifications can be given for the visible surface areas of part (a) and part (b). In this regard, preferred detergent tablets are those for which the externally visible surface area of part (b) accounts for 1-25%, preferably 2-20%, more preferably 3-15% and most preferably 4-10% of the total surface area of the filled tablet.

Part (b) does not completely fill the conical cavity in the compressed part (a), so that a hollow space is left in the detergent tablets of the invention. This hollow space can be filled with active substance (see below). In this regard, the hollow space can itself be a cavity, i.e., it can be open to one or more sides, but it is also possible and preferred for the hollow space to be completely enclosed by parts (a) and (b). Regardless of the design of the hollow space, preferred detergent tablets are those in which the ratio by volume of the hollow space formed by parts (a) and (b) to the whole tablet is 1:1 to 50:1, preferably 2:1 to 40:1, more preferably 3:1 to 30:1, and most preferably 4:1 to 20:1.

Part (b) and the base tablet [part (a)] with the conical cavity are preferably colored to make them visually distinguishable. In addition to this visual differentiation, performance advantages can be achieved by providing the different regions of the tablet with different solubilities. Detergent tablets in which part (b) dissolves faster than part (a) are preferred in accordance with the invention. On the one hand, certain ingredients can be incorporated to accelerate the solubility of part (b) in a systematic way, and, on the other hand, the release of certain ingredients from part (b) can improve the washing or cleansing process. Ingredients that are preferably at least partly localized in part (b) include, for example, disintegration aids, surfactants, enzymes, soil-release polymers, builders, bleaching agents, bleach activators, bleach catalysts, optical brighteners, silver protectants, etc. Accelerated release of one or more of the specified active substances can be used to improve performance, for example, by making enzymes available to a washing or cleaning process sooner and thus longer. The early release of bleaching agents or acid components is also readily achievable and is often associated with performance advantages during washing or cleaning.

Of course, detergent tablets of the invention, in which part (b) dissolves more slowly than

part (a), are also preferred. Here again, all customary ingredients of detergents can be contained entirely or partly in part (b). This delayed release can also be used to improve performance, for example, by using a more slowly dissolving part (b) to delay the release of certain active substance(s) until later rinse cycles. In machine dishwashing, for example, more slowly dissolving parts (b) can be used to make additional active substance(s) available during the final rinse cycle. In this way, the final rinse results can be improved by the use of additional substances, such as nonionic surfactants, acidifiers, soil-release polymers, etc. Perfume can also be incorporated without any difficulty, and its delayed release can eliminate the "alkali odor" that is often perceived when the dishwasher is opened. Effects of these types can also be used in laundry washing, for example, by the delayed release of cationic surfactants or other fabric softeners or fabric-improving additives. In this way, active substances can be applied to fabrics during the final treatment cycle of the household washing machine, which can be applied only with difficulty or incompletely in earlier cycles of the washing process. In addition to the specified softening rinse aids, additives of this type include especially perfumes, optical brighteners, UV absorbers, skin-care ingredients, ironing aids, antiwrinkle agents, swelling agents, and antislip agents.

In preferred embodiments of the present invention, the base tablet has a high specific gravity. Preferred detergent tablets of the invention are those which are characterized by the fact that the base tablet [part (a)] has a density greater than  $1,000 \text{ kgdm}^{-3}$  [sic; should be  $1,000 \text{ gdm}^{-3}$  -- *Clearly, they are merely interested in ensuring that the tablet is heavier than water and thus does not float; we're sure they don't expect the average housewife to be able to lug a 2,500-lb. box of detergent tablets home from the supermarket -- Tr. Ed.*] , preferably greater than  $1,025 \text{ kgdm}^{-3}$  [sic], more preferably greater than  $1,050 \text{ kgdm}^{-3}$  [sic], and most preferably greater than

1,100 kgdm<sup>-3</sup> [sic].

Further details of the physical parameters of the base tablet and of the finished detergent tablets and information about their production are provided further below. Preferred ingredients of the base tablet will now be described.

Preferred detergent tablets in accordance with the present invention are characterized by the fact that the base tablet contains builders in amounts of 1-100 wt.%, preferably 5-95 wt.%, more preferably 10-90 wt.%, and especially 20-85 wt.%, based on the weight of the base tablet.

Detergent tablets of the invention can contain all builders customarily used in detergents, especially zeolites, silicates, carbonates, organic co-builders and, where ecological considerations do not preclude their use, phosphates.

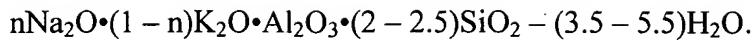
Suitable crystalline, sodium phyllosilicates have the general formula  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\text{H}_2\text{O}$  [sic; should be  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1}\text{yH}_2\text{O}$  -- Tr. Ed.], where M is sodium or hydrogen, x is a number from 1.9 to 4, y is a number from 0 to 20, and preferred values for x are 2, 3, or 4. Crystalline phyllosilicates of this kind are described, for example, in European Patent Application EP 0 164 514 A. Preferred crystalline phyllosilicates of the specified formula are those in which M is sodium and x assumes a value of 2 or 3. In particular, both  $\beta$ - and  $\delta$ -sodium disilicates  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{yH}_2\text{O}$  are preferred.  $\beta$ -sodium disilicate, for example, can be obtained by the process described in International Patent Application WO 91/08171 A.

It is also possible to use amorphous sodium silicates with an  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  modulus of 1:2 to 1:3.3, preferably 1:2 to 1:2.8, and especially 1:2 to 1:2.6, which are dissolution-retarded and have secondary washing properties. The retardation of dissolution relative to conventional amorphous sodium silicates can be brought about in a variety of ways, for example, by surface treatment, compounding, compaction/compression or overdrying. In the context of this invention, the term

"amorphous" includes "x-ray-amorphous". This means that in x-ray diffraction experiments, the silicates do not yield the sharp x-ray reflections typical of crystalline substances but rather yield at best one or more maxima of the scattered x-radiation, which have a width of several degree units of the diffraction angle. However, good builder properties, even exceptionally good builder properties, may result if the silicate particles in electron diffraction experiments yield vague or even sharp diffraction maxima. The interpretation of this is that the products have microcrystalline regions ranging in size from 10 to several hundred nm, with values up to a maximum of 50 nm and especially up to a maximum of 20 nm being preferred. So-called x-ray-amorphous silicates of this type, which likewise exhibit retarded dissolution compared to conventional water glasses, are described, for example, in German Patent Application DE 44 00 024 A. Compressed/compacted amorphous silicates, compounded amorphous silicates and overdried x-ray-amorphous silicates are especially preferred.

Preferred detergent tablets in accordance with the present invention are characterized by the fact that the base tablet contains silicate(s), preferably alkali-metal silicates and especially crystalline or amorphous alkali-metal disilicates in amounts of 10-60 wt.%, preferably 15-50 wt.%, and especially 20-40 wt.%, based on the weight of the base tablet.

The finely crystalline, synthetic zeolite that is used, which contains bound water, is preferably zeolite A and/or P. A particularly preferred zeolite P is Zeolite MAP<sup>®</sup> (commercial product produced by Crosfield). However, zeolite X and mixtures of zeolite A, X and/or P are also suitable. A product that is commercially available and preferred for use in accordance with the present invention, for example, is a cocrystallized product of zeolite X and zeolite A (ca. 80 wt.% zeolite X), which is sold by CONDEA Augusta S.p.A. under the brand name VEGOBOND AX<sup>®</sup> and can be described by the formula



The zeolite may be used either as a builder in a granular compound or as a kind of "powdering" for the entire mixture intended for compression, it being customary to use both methods for incorporating the zeolite in the premix. Suitable zeolites have an average particle size of less than 10  $\mu\text{m}$  (volume distribution; measurement method: Coulter counter) and preferably contain 18-22 wt.% and especially 20-22 wt.% of bound water.

Of course, the widely known phosphates can also be used as builder substances, provided that their use is not precluded by ecological considerations. Among the large number of commercially available phosphates, the alkali-metal phosphates have the greatest importance in the detergent and cleaning products industry, and pentasodium and pentapotassium triphosphate (sodium and potassium tripolyphosphate, respectively) are especially preferred.

Alkali-metal phosphates is the collective term for the alkali-metal (especially sodium and potassium) salts of the various phosphoric acids, among which metaphosphoric acids  $(\text{HPO}_3)_n$  and orthophosphoric acid  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , as well as higher-molecular-weight representatives, may be distinguished. The phosphates combine a number of advantages: they act as alkali-metal carriers, prevent limescale deposits on machine parts and lime incrustations on fabrics, and, in addition, contribute to cleaning performance.

Sodium dihydrogen phosphate (monobasic sodium phosphate),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , exists as the dihydrate (density 1.91  $\text{gcm}^{-3}$ , melting point 60°C) and as the monohydrate (density 2.04  $\text{gcm}^{-3}$ ). Both salts are white powders that are freely soluble in water. They lose their water of crystallization on heating. At 200°C they are converted to the weakly acidic diphosphate (sodium acid pyrophosphate,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) and at the higher temperature to sodium trimetaphosphate ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) and Maddrell's salt (see below).  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  gives an acid reaction; it

is formed when phosphoric acid is adjusted to pH 4.5 with sodium hydroxide solution and the slurry is sprayed. Potassium dihydrogen phosphate (primary or monobasic potassium phosphate, potassium biprophosphate, PDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , is a white salt with a density of  $2.33 \text{ gcm}^{-3}$ , has a melting point of  $253^\circ\text{C}$  [decomposition with formation of potassium metaphosphate  $(\text{KPO}_3)_x$ ], and is readily soluble in water.

Disodium hydrogen phosphate (secondary or dibasic sodium phosphate),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , is a colorless, crystalline salt that is freely soluble in water. It exists in anhydrous form and as a dihydrate (density  $2.066 \text{ gcm}^{-3}$ , loses water of crystallization at  $95^\circ\text{C}$ ), heptahydrate (density  $1.68 \text{ gcm}^{-3}$ , melting point  $48^\circ\text{C}$  with loss of  $5\text{H}_2\text{O}$ ), and dodecahydrate (density  $1.52 \text{ gcm}^{-3}$ , melting point  $35^\circ\text{C}$  with loss of  $5\text{H}_2\text{O}$ ), becomes anhydrous at  $100^\circ\text{C}$ , and, when heated more strongly, is converted to the diphosphate  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Disodium hydrogen phosphate is prepared by neutralizing phosphoric acid with sodium carbonate solution using phenolphthalein as indicator. Dipotassium hydrogen phosphate (secondary or dibasic potassium phosphate),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , is an amorphous white salt which is readily soluble in water.

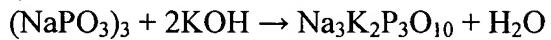
Trisodium phosphate (tertiary or tribasic sodium phosphate),  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , is a colorless crystalline substance. As the dodecahydrate, it has a density of  $1.62 \text{ gcm}^{-3}$  and a melting point of  $73\text{-}76^\circ\text{C}$  (with decomposition), as the decahydrate (corresponding to 19-20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) it has a melting point of  $100^\circ\text{C}$ , and in anhydrous form (corresponding to 390% [sic; should be "39-40%" -- Tr. Ed.]  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) it has a density of  $2.536 \text{ gcm}^{-3}$ . Trisodium phosphate is readily soluble in water with an alkaline reaction and is prepared by evaporation of a solution of exactly 1 mole of dibasic sodium phosphate and 1 mole of  $\text{NaOH}$ . Tripotassium phosphate (tertiary or tribasic potassium phosphate),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , is a white, deliquescent, granular powder with a density  $2.56 \text{ gcm}^{-3}$ , has a melting point of  $1,340^\circ\text{C}$ , and is readily soluble in water with an alkaline

reaction. It is produced, for example, when Thomas slag is heated with coal and potassium sulfate. Despite the relatively high price, the more readily soluble and therefore highly active potassium phosphates are frequently preferred in the cleaning products industry over the corresponding sodium compounds.

Tetrasodium pyrophosphate (sodium pyrophosphate),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , exists in anhydrous form (density  $2.534 \text{ gcm}^{-3}$ , melting point  $988^\circ\text{C}$ ,  $880^\circ\text{C}$  is also reported) and as the decahydrate (density  $1.815\text{--}1.836 \text{ gcm}^{-3}$ , melting point  $94^\circ\text{C}$  with loss of water). Both substances are colorless crystals which dissolve in water with an alkaline reaction.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , is formed by heating dibasic sodium phosphate to  $>200^\circ\text{C}$  or by reacting phosphoric acid with sodium carbonate in stoichiometric ratio and dewatering the solution by spraying. The decahydrate forms complexes with heavy metal salts and salts that cause water hardness and therefore reduces the hardness of the water. Tetrapotassium pyrophosphate (potassium pyrophosphate),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , exists in the form of the trihydrate and is a colorless, hygroscopic powder with a density of  $2.33 \text{ gcm}^{-3}$ . It is soluble in water with an alkaline reaction (1% aqueous solution at  $25^\circ\text{C}$ : pH 10.4).

Condensation of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  or  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  yields relatively high-molecular-weight sodium or potassium phosphates, among which cyclic representatives and chain-like representatives can be distinguished; the former are sodium or potassium metaphosphates, while the latter are sodium or potassium polyphosphates. Especially the latter are known by a large number of names: fused or calcined phosphates, Graham's salt, Kurrol's and Maddrell's salt. All higher sodium and potassium phosphates are referred to collectively as condensed phosphates. The industrially important pentasodium triphosphate (sodium tripolyphosphate),  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , is a nonhygroscopic, white, water-soluble salt which is anhydrous or crystallizes with  $6\text{H}_2\text{O}$  and has

the general formula  $\text{NaO-[P(O)(ONa)-O]}_n\text{-Na}$  where  $n = 3$ . About 17 g of the anhydrous salt dissolve in 100 g of water at room temperature, at 60°C about 20 g, at 100°C about 32 g; after heating the solution at 100°C for two hours, about 8% orthophosphate and 15% diphosphate are produced by hydrolysis. Pentasodium triphosphate is prepared by reacting phosphoric acid with sodium carbonate solution or sodium hydroxide solution in stoichiometric ratio and then dewatering the solution by spraying. Like Graham's salt and sodium diphosphate, pentasodium triphosphate dissolves numerous insoluble metal compounds (including lime soaps, etc). Pentapotassium triphosphate (potassium tripolyphosphate),  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , is commercially available, for example, in the form of a 50 wt.% solution (> 23%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 25%  $\text{K}_2\text{O}$ ). The potassium polyphosphates are widely used in the detergent and cleaning product industry. There also exist sodium potassium tripolyphosphates, which may likewise be used for the purposes of the present invention. These are formed, for example, when sodium trimetaphosphate is hydrolyzed with KOH:



They can be used in accordance with the invention in exactly the same way as sodium tripolyphosphate, potassium tripolyphosphate or mixtures of these two; mixtures of sodium tripolyphosphate and sodium potassium tripolyphosphate, or mixtures of potassium tripolyphosphate and sodium potassium tripolyphosphate, or mixtures of sodium tripolyphosphate and potassium tripolyphosphate and sodium potassium tripolyphosphate, may also be used in accordance with the invention.

Preferred detergent tablets in accordance with the present invention are characterized by the fact that the base tablet contains phosphate(s), preferably alkali-metal phosphates and more preferably pentasodium or pentapotassium triphosphate (sodium or potassium tripolyphosphate)

in amounts of 20-80 wt.%, preferably 25-75 wt.%, and especially 30-70 wt.%, based on the weight of the base tablet.

Additional ingredients that may be present are alkali-metal carriers. Examples of alkali-metal carriers are alkali-metal hydroxides, alkali-metal carbonates, alkali-metal bicarbonates, alkali-metal sesquicarbonates, the aforementioned alkali silicates, alkali-metal silicates, and mixtures of these substances. The use of alkali-metal carbonates, especially sodium carbonate, sodium bicarbonate or sodium sesquicarbonate, is preferred in accordance with this invention. An especially preferred builder system is one which contains a mixture of tripolyphosphate and sodium carbonate. A builder system that contains a mixture of tripolyphosphate and sodium carbonate and sodium disilicate is also especially preferred.

In especially preferred detergent tablets, the base tablet contains carbonate(s) and/or bicarbonate(s), preferably alkali-metal carbonates and more preferably sodium carbonate in amounts of 5-50 wt.%, preferably 7.5-40 wt.%, and especially 10-30 wt.%, based on the weight of the base tablet.

Organic co-builders that are suitable for use in the detergent tablets of the invention include especially polycarboxylates/polycarboxylic acids, polymeric polycarboxylates, aspartic acid, polyacetals, dextrins, other organic co-builders (see below), and phosphonates. These classes of substance are described below.

Examples of suitable organic builders are polycarboxylic acids, which can be used in the form of their sodium salts. The term "polycarboxylic acids" as used herein means those carboxylic acids which have more than one acid functional group. Examples of these are citric acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, malic acid, tartaric acid, maleic acid, fumaric acid, sugar acids, amino carboxylic acids, and nitrilotriacetic acid (NTA), provided such use is not

objectionable on ecological grounds, as well as mixtures of these acids. Preferred salts are salts of polycarboxylic acids, such as citric acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, tartaric acid, sugar acids, and mixtures of these salts.

The acids themselves may also be used. In addition to their builder effect, the acids typically also possess the property of an acidifying component and thus also serve to establish a lower and milder pH of laundry detergents or cleaning products. In this regard, citric acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, gluconic acid, and any desired mixtures of these acids are especially suitable.

Polymeric polycarboxylates are also suitable as builders, for example, the alkali-metal salts of polyacrylic acid or polymethacrylic acid, e.g., those having a relative molecular weight of 500-70,000 g/mole.

In the context of the present invention, the molecular weights specified for polymeric polycarboxylates are weight-average molecular weights  $M_w$  of the corresponding acid form, which were determined basically by means of gel permeation chromatography (GPC) using a UV detector. The measurement was made against an external polyacrylic acid standard, which owing to its structural similarity to the tested polymers, provides realistic molecular weight values. These values differ markedly from the molecular weight values obtained using polystyrenesulfonic acids as the standard. The molecular weights measured against polystyrenesulfonic acids are generally much higher than the molecular weights specified in this document.

Suitable polymers include especially polyacrylates, which preferably have molecular weights of 2,000-20,000 g/mole. Due to their superior solubility, preferred members of this group are short-chain polyacrylates with molecular weights of 2000-10,000 g/mole, and

especially 3,000-5,000 g/mole.

Copolymeric polycarboxylates are also suitable, especially those of acrylic acid with methacrylic acid and of acrylic acid or methacrylic acid with maleic acid. Copolymers of acrylic acid with maleic acid that contain 50-90 wt.% acrylic acid and 50-10 wt.% maleic acid have been found to be especially suitable. Their relative molecular weights, based on free acids, are generally 2,000-70,000 g/mole, preferably 20,000-50,000 g/mole, and especially 30,000-40,000 g/mole.

The (co)polymeric polycarboxylates can be used either as powders or as aqueous solutions. The (co)polymeric polycarboxylate content of the compositions is preferably 0.5 to 20 wt.%, and especially 3-10 wt.%.

To improve their solubility in water, the polymers can also contain allylsulfonic acids as monomers, such as allyloxybenzenesulfonic acid and methallylsulfonic acid, for example, as monomers.

Biodegradable polymers comprising more than two different monomer units are also especially preferred, for example, those which contain salts of acrylic acid and maleic acid as well as vinyl alcohol or vinyl alcohol derivatives as monomers, or those which contain salts of acrylic acid and 2-alkylallylsulfonic acid and sugar derivatives as monomers.

Other preferred copolymers are those described in the German Patent Applications DE 43 03 320 A and DE 44 17 734 A, whose preferred monomers are, respectively, acrolein and acrylic acid/acrylic acid salts, and acrolein and vinyl acetate.

Similarly, other preferred builders that may be mentioned include polymeric amino dicarboxylic acids, their salts or their precursor substances. Polyaspartic acids and their salts and derivatives are especially preferred. German Patent Application DE 195 40 086 A discloses that

these substances not only have co-builder properties but also a bleach-stabilizing effect.

Other suitable builders are polyacetals that can be prepared by reacting dialdehydes with polyol carboxylic acids with 5-7 carbon atoms and at least 3 hydroxyl groups. Preferred polyacetals are obtained from dialdehydes, such as glyoxal, glutaraldehyde, terephthalaldehyde and their mixtures, and polyol carboxylic acids, such as gluconic acid and/or glucoheptonic acid.

Further suitable organic builders are dextrins, for example, oligomers and polymers of carbohydrates, which can be obtained by partial hydrolysis of starches. The hydrolysis can be carried out by standard methods, for example, by acid-catalyzed or enzyme-catalyzed processes. The hydrolysis products preferably have average molecular weights of 400 to 500,000 g/mole. Polysaccharides with a dextrose equivalent (DE) of 0.5 to 40 and especially 2-30 are preferred. DE is a common measure of the reducing effect of a polysaccharide in comparison to dextrose, which has a DE of 100. It is possible to use both maltodextrins with a DE of 3-20 and dried glucose syrups with a DE of 20-37 as well as so-called yellow dextrins and white dextrins with higher molecular weights of 2,000-30,000 g/mole.

The oxidized derivatives of these types of dextrins are their reaction products with oxidizing agents that are capable of oxidizing at least one alcohol functional group of the saccharide ring to the carboxylic acid functional group. Oxidized dextrins of this type and methods for preparing them are described, for example, in the European Patent Applications EP 0 232 202 A, EP 0 427 349 A, EP 0 472 042 A, and EP 0 542 496 A and in the International Patent Applications WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619, and WO 95/20608. An oxidized oligosaccharide in accordance with German Patent Application DE 196 00 018 A is also suitable. A product oxidized at C<sub>6</sub> of the saccharide ring may be particularly advantageous.

Oxydisuccinates and other derivatives of disuccinates, preferably ethylenediamine disuccinate, are other suitable co-builders. Ethylenediamine N,N'-disuccinate (EDDS) is preferably used in the form of its sodium or magnesium salts. Glycerol disuccinates and glycerol trisuccinates are also preferred for this purpose. Suitable amounts to be used in formulations that contain zeolite and/or silicate are 3-15 wt.%.

Examples of other useful organic co-builders are acetylated hydroxycarboxylic acids and their salts, which can also be present in the form of the lactone and contain at least 4 carbon atoms, at least one hydroxyl group, and a maximum of two acid groups. Co-builders of this type are described, for example, in International Patent Application WO 95/20029.

Phosphonates are another class of substances with co-builder properties. Examples of suitable phosphonates are hydroxyalkane phosphonates and aminoalkane phosphonates. Among the hydroxyalkane phosphonates, 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonate (HEDP) is an especially important co-builder. It is preferably used in the form of a sodium salt, the disodium salt being neutral and the tetrasodium salt giving an alkaline reaction (pH 9). Preferred aminoalkane phosphonates are ethylenediaminetetramethylenephosphonate (EDTMP), diethylenetriaminepentamethylenephosphonate (DTPMP), and their higher homologues. They are preferably used in the form of the neutral-reacting sodium salts, e.g., the hexasodium salt of EDTMP or the heptasodium and octasodium salt of DTPMP. HEDP is a preferred builder in the phosphonate class. Furthermore, the aminoalkane phosphonates have a strong capacity for binding heavy metals. Accordingly, especially if the compositions also contain bleach, it may be preferable to use aminoalkane phosphonates, especially DTPMP, or to use mixtures of the specified phosphonates.

Furthermore, all compounds capable of forming complexes with alkaline-earth-metal ions

can be used as co-builders.

The amount of builder is usually 10-70 wt.%, preferably 15-60 wt.%, and especially 20-50 wt.%. Once again, the amount of builders used depends on the intended use, so that bleach tablets may contain larger amounts of builders (for example, 20 and 70 wt.%, preferably 25-65 wt.%, and especially 30-55 wt.%) than, say, laundry detergent tablets (usually 10-50 wt.%, preferably 12.5 to 45 wt.%, and especially 17.5 to 37.5 wt.%).

Preferred detergent tablets also contain one or more surfactants. Anionic, nonionic, cationic and/or amphoteric surfactants and/or mixtures of these types of surfactants can be used in the detergent tablets of the invention. From a performance standpoint, mixtures of anionic and nonionic surfactants are preferred for laundry detergent tablets, while nonionic surfactants are preferred for detergent tablets for dishwashing machines. The total surfactant content of laundry detergent tablets is 5-60 wt.%, based on the weight of the tablet, and surfactant contents greater than 15% are preferred. Detergent tablets for dishwashing machines preferably contain less than 5 wt.% of surfactants.

Examples of suitable anionic surfactants are those of the sulfonate and sulfate type. Preferred surfactants of the sulfonate type are C<sub>9-13</sub> alkylbenzenesulfonates, olefin sulfonates, i.e., mixtures of alkenesulfonates and hydroxyalkanesulfonates, and disulfonates, which can be obtained, for example, from C<sub>12-18</sub> monoolefins with a terminal or internal double bond by sulfonation with gaseous sulfur trioxide, followed by alkaline or acid hydrolysis of the sulfonation products. Also suitable are alkanesulfonates, which are obtained from C<sub>12-18</sub> alkanes, for example, by sulfochlorination or sulfoxidation with subsequent hydrolysis or neutralization, respectively. Esters of  $\alpha$ -sulfo fatty acids (ester sulfonates), e.g., the  $\alpha$ -sulfonated methyl esters of hydrogenated coconut, palm kernel, or tallow fatty acids.

Other suitable anionic surfactants are sulfonated fatty acid glycerol esters. Fatty acid glycerol esters are the monoesters, diesters, triesters and mixtures thereof, as obtained in the esterification of a monoglycerol with 1-3 moles of a fatty acid or in the transesterification of triglycerides with 0.3 to 2 moles of glycerol. Preferred sulfonated fatty acid glycerol esters are the sulfonation products of saturated fatty acids with 6 to 22 carbon atoms, for example, caproic acid, caprylic acid, capric acid, myristic acid, lauric acid, palmitic acid, stearic acid, or behenic acid.

Preferred alk(en)yl sulfates are the alkali-metal salts and especially the sodium salts of the sulfuric acid half esters of C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> fatty alcohols, for example, coconut fatty alcohol, tallow fatty alcohol, lauryl, myristyl, cetyl or stearyl alcohol, or of C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> oxo alcohols, and half esters of secondary alcohols with the same chain lengths. Alk(en)yl sulfates of the specified chain length that contain a synthetic, petrochemical-based, straight-chain alkyl radical and have degradation properties similar to those of corresponding adequate compounds based on fatty-chemical raw materials are likewise preferred. From a detergency standpoint, the C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> alkyl sulfates and C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> alkyl sulfates C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> alkyl sulfates, are preferred. In addition, 2,3-alkyl sulfates, which can be prepared, for example, as described in US Patents 3,234,258 and 5,075,041 and obtained as commercial products from Shell Oil Company under the trade name DAN®, are suitable anionic surfactants.

The sulfuric acid monoesters of straight-chain or branched C<sub>7-21</sub> alcohols ethoxylated with 1-6 moles of ethylene oxide, such as 2-methyl-branched C<sub>9-11</sub> alcohols containing an average of 3.5 moles of ethylene oxide (EO) or C<sub>12-18</sub> fatty alcohols containing 1-4 EO, are also suitable. Due to their strong foaming behavior, they are used in cleaning products only in relatively small amounts, for example, in amounts of 1-5 wt.%.

Other suitable anionic surfactants are the salts of alkylsulfosuccinic acid, which are also referred to as sulfosuccinates or as sulfosuccinic acid esters and represent monoesters and/or diesters of sulfosuccinic acid with alcohols, preferably fatty alcohols and especially ethoxylated fatty alcohols. Preferred sulfosuccinates contain C<sub>8-18</sub> fatty alcohol radicals or mixtures thereof. Especially preferred sulfosuccinates contain a fatty alcohol radical derived from ethoxylated fatty alcohols which themselves are nonionic surfactants (for description, see below). Particular preference is given in turn to sulfosuccinates whose fatty alcohol radicals are derived from ethoxylated fatty alcohols with a narrow homologue distribution. It is also possible to use alk(en)ylsuccinic acids with preferably 8-18 carbon atoms in the alk(en)yl chain or salts of these acids.

Other suitable anionic surfactants include especially soaps. Suitable soaps include saturated fatty acid soaps, such as the salts of lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, hydrogenated erucic acid and behenic acid, and especially mixtures of soaps derived from natural fatty acids, e.g., coconut, palm kernel or tallow fatty acids.

The anionic surfactants, including soaps, may be present in the form of their sodium, potassium or ammonium salts and also as soluble salts of organic bases, such as mono-, di- or triethanolamine. Preferably, the anionic surfactants are in the form of their sodium or potassium salts and especially in the form of their sodium salts.

Nonionic surfactants used are preferably alkoxyolated, advantageously ethoxylated, especially primary, alcohols with preferably 8-18 carbon atoms and an average of 1-12 moles of ethylene oxide (EO) per mole of alcohol, in which the alcohol radical can be linear or, preferably, 2-methyl-branched and/or can contain a mixture of linear and methyl-branched radicals, as are commonly present in oxo alcohol radicals. In particular, however, alcohol

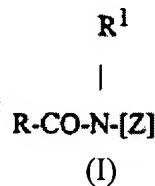
ethoxylates with linear radicals from alcohols of natural origin with 12-18 carbon atoms, e.g., from coconut, palm or tallow fatty alcohols or oleyl alcohol and an average of 2-8 EO per mole of alcohol are preferred. Preferred ethoxylated alcohols include, for example, C<sub>12-14</sub> alcohols with 3 EO or 4 EO, C<sub>9-11</sub> alcohols with 7 EO, C<sub>13-15</sub> alcohols with 3 EO, 5 EO, 7 EO, or 8 EO, C<sub>12-18</sub> alcohols with 3 EO, 5 EO, or 7 EO, and mixtures thereof, such as mixtures of C<sub>12-14</sub> alcohols with 3 EO, and C<sub>12-18</sub> alcohols with 5 EO. The specified degrees of ethoxylation represent statistical mean values, which for a specific product may be an integer or a mixed number. Preferred alcohol ethoxylates have a narrow homologue distribution (narrow-range ethoxylates, NRE). In addition to these nonionic surfactants, it is also possible to use fatty alcohols that contain more than 12 EO, for example, tallow fatty alcohol with 14 EO, 25 EO, 30 EO, or 40 EO.

Other nonionic surfactants that can be used are alkyl glycosides of the general formula RO(G)<sub>x</sub>, where R is a primary straight-chain or methyl-branched, especially 2-methyl-branched, aliphatic radical that contains 8-22 and preferably 12-18, carbon atoms, and G is the symbol for a glucose unit with 5 or 6 carbon atoms, preferably glucose. The degree of oligomerization x, which indicates the distribution of monoglycosides and oligoglycosides, can be any number from 1 to 10, but is preferably 1.2 to 1.4.

A further class of preferred nonionic surfactants, which are used either as the only nonionic surfactant or in combination with other nonionic surfactants, are alkoxylated, preferably ethoxylated, or ethoxylated and propoxylated, fatty acid alkyl esters, preferably with 1-4 carbon atoms in the alkyl chain, especially the fatty acid methyl esters described, for example, in Japanese Patent Application JP 58[1983]-217,598, or those prepared by the process described in International Patent Application WO 90/13533 A.

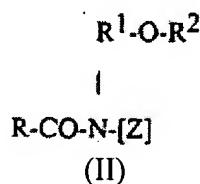
Nonionic surfactants of the amine oxide type, for example, N-cocoalkyl-N,N-dimethylamine oxide and N-tallow-alkyl-N,N-dihydroxyethylamine oxide, and those of the fatty acid alkanolamide type, may also be suitable. The amount of these nonionic surfactants is preferably not more than the amount of the ethoxylated fatty alcohols and preferably not more than half the amount of the ethoxylated fatty alcohols.

Other suitable surfactants are polyhydroxy fatty acid amides of formula (I)



where RCO is an aliphatic acyl radical with 6-22 carbon atoms, R<sup>1</sup> is hydrogen or an alkyl or hydroxyalkyl radical with 1-4 carbon atoms, and [Z] is a linear or branched polyhydroxyalkyl radical with 3-10 carbon atoms and 3-10 hydroxyl groups. The polyhydroxy fatty acid amides are well-known substances that are usually obtained by reductive amination of a reducing sugar with ammonia, an alkylamine or an alkanolamine, followed by acylation with a fatty acid, a fatty acid alkyl ester or a fatty acid chloride.

The group of the polyhydroxy fatty acid amides also includes compounds of formula (II)



where R is a linear or branched alkyl or alkenyl radical with 7-12 carbon atoms, R<sup>1</sup> is a linear, branched or cyclic alkyl radical or an aryl radical with 2-8 carbon atoms and R<sup>2</sup> is a linear, branched or cyclic alkyl radical or an aryl radical or an oxyalkyl radical with 1-8 carbon atoms, wherein C<sub>1-4</sub> alkyl radicals or phenyl radicals are preferred, and [Z] is a linear polyhydroxyalkyl radical whose alkyl chain is substituted by at least two hydroxyl groups, or alkoxyLATED,

preferably ethoxylated or propoxylated, derivatives of this radical.

[Z] is preferably obtained by reductive amination of a reduced sugar, for example, glucose, fructose, maltose, lactose, galactose, mannose, or xylose. The N-alkoxy- or N-aryloxy-substituted compounds may then be converted to the desired polyhydroxy fatty acid amides, for example, in accordance with the teaching of International Patent Application WO 95/07331 A, by reaction with fatty acid methyl esters in the presence of an alkoxide as catalyst.

In the context of the present invention, preferred detergent tablets are those which contain anionic surfactant(s) and nonionic surfactant(s); performance advantages may result from certain quantitative proportions in which the individual classes of surfactant are used.

For example, detergent tablets that are especially preferred are those in which the ratio of anionic surfactant(s) to nonionic surfactant(s) is 10:1 to 1:10, preferably 7.5:1 to 1:5, and especially 5:1 to 1:2. Preferred detergent tablets also include those that contain surfactant(s), preferably anionic surfactant(s) and/or nonionic surfactant(s), in amounts of 5-40 wt.%, preferably 7.5 to 35 wt.%, more preferably 10-30 wt.%, and most preferably 12.5 to 25 wt.%, based on the weight of the tablet.

From a performance standpoint, it may be advantageous if certain classes of surfactants are absent from some phases of the detergent tablet or from the tablet as a whole, i.e., from all phases. Therefore, in another important embodiment of the present invention, at least one phase of the tablets is free of nonionic surfactants.

On the other hand, however, the presence of certain surfactants in individual phases or in the whole tablet, i.e., in all phases, may produce a positive effect. The incorporation of the above-described alkyl polyglycosides has been found to be advantageous, so that detergent tablets are preferred in which at least one phase of the tablets contains alkyl polyglycosides.

As in the case of nonionic surfactants, the omission of anionic surfactants from certain phases or all phases may also result in detergent tablets that are better suited for certain applications. Therefore, detergent tablets in which at least one phase of the tablets is free of anionic surfactants are also possible in accordance with the present invention.

As has already been mentioned, the use of surfactants in the case of detergent tablets for dishwashing machines is preferably limited to the use of nonionic surfactants in small amounts. Detergent tablets preferred for use as tablets for dishwashing machines in the context of the present invention are characterized by the fact that the base tablet has a total surfactant content of less than 5 wt.%, preferably less than 4 wt.%, more preferably less than 3 wt.%, and most preferably less than 2 wt.%, based on the weight of the base tablet. Surfactants used in machine dishwashing compositions are usually only low-foaming nonionic surfactants. By contrast, members of the groups of the anionic, cationic and amphoteric surfactants are of relatively little importance. The detergent tablets of the invention for dishwashing machines preferably contain nonionic surfactants, especially nonionic surfactants of the alkoxylated alcohol group. Preferred nonionic surfactants for use in accordance with the invention are alkoxylated, advantageously ethoxylated, especially primary alcohols with preferably 8-18 C atoms and an average of 1-12 moles of ethylene oxide (EO) per mole of alcohol, in which the alcohol radical may be linear or, preferably, 2-methyl-branched and/or may contain a mixture of linear and methyl-branched radicals, as are customarily present in oxo alcohol radicals. However, alcohol ethoxylates with linear radicals from alcohols of natural origin with 12-18 C atoms, e.g., from coconut, palm or tallow fatty alcohol or oleyl alcohol, and with an average of 2-8 EO per mole of alcohol are especially preferred. Preferred ethoxylated alcohols include, for example, C<sub>12-14</sub> alcohols with 3 EO or 4 EO, C<sub>9-11</sub> alcohols with 7 EO, C<sub>13-15</sub> alcohols with 3 EO, 5 EO, 7 EO, or 8 EO, C<sub>12-18</sub>

alcohols with 3 EO, 5 EO, or 7 EO, and mixtures thereof, such as mixtures of C<sub>12-14</sub> alcohols with 3 EO and C<sub>12-18</sub> alcohols with 5 EO. The specified degrees of ethoxylation represent statistical mean values, which for a specific product may be an integer or a mixed number. Preferred alcohol ethoxylates have a narrow homologue distribution (narrow-range ethoxylates, NRE). In addition to these nonionic surfactants, it is also possible to use fatty alcohols that contain more than 12 EO, for example, tallow fatty alcohol with 14 EO, 25 EO, 30 EO, or 40 EO.

Especially in connection with detergent tablets for washing machines or dishwashers, it is preferred for the detergent tablets to contain a nonionic surfactant with a melting point above room temperature. Accordingly, the detergent tablets of the invention preferably contain a nonionic surfactant with a melting point above 20°C. Nonionic surfactants whose use is preferred have melting points above 25°C, preferably 25-60°C, and especially 26.6 to 43.3°C.

Suitable nonionic surfactants with melting or softening points within the specified temperature range are, for example, low-foaming nonionic surfactants, which may be solid or highly viscous at room temperature. If nonionic surfactants that are highly viscous at room temperature are used, then it is preferred that they have a viscosity above 20 Pa·s, preferably above 35 Pa·s, and especially above 40 Pa·s. Nonionic surfactants with a waxy consistency at room temperature are also preferred.

Preferred nonionic surfactants that are solid at room temperature are members of the groups of alkoxylated nonionic surfactants, especially ethoxylated primary alcohols, and mixtures of these surfactants with surfactants that have a more complex structure, such as polyoxypropylene/polyoxyethylene/polyoxypropylene (PO/EO/PO) surfactants. In addition, (PO/EO/PO) nonionic surfactants of this type are distinguished by their good foam control.

In a preferred embodiment of the present invention, the nonionic surfactant with a melting point above room temperature is an ethoxylated nonionic surfactant obtained by reacting a monohydroxy alkanol or alkylphenol with 6-20 C atoms with preferably at least 12 moles, more preferably at least 15 moles, and most preferably at least 20 moles of ethylene oxide per mole of alcohol or alkylphenol.

An especially preferred nonionic surfactant that is solid at room temperature is obtained by reacting a straight-chain fatty alcohol with 16-20 carbon atoms (C<sub>16-20</sub> alcohol), preferably a C<sub>18</sub> alcohol, with at least 12 moles, preferably at least 15 moles, and especially at least 20 moles of ethylene oxide. Of these, the so-called "narrow-range ethoxylates" (see above) are especially preferred.

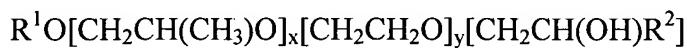
The nonionic surfactant which is solid at room temperature preferably also has propylene oxide units in the molecule. The PO units preferably account for up to 25 wt.%, more preferably up to 20 wt.%, and most preferably up to 15 wt.% of the total molecular weight of the nonionic surfactant. Especially preferred nonionic surfactants are ethoxylated monohydroxy alkanols or alkylphenols, which additionally contain polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymer units. The alcohol or alkylphenol component of nonionic surfactant molecules of this type preferably accounts for more than 30 wt.%, more preferably more than 50 wt.%, and most preferably more than 70 wt.% of the total molecular weight of such nonionic surfactants.

Other especially preferred nonionic surfactants with melting points above room temperature contain 40-70% of a polyoxypropylene/polyoxyethylene/polyoxypropylene block polymer blend, which contains 75 wt.% by weight of a reversed [*"Umgekehrt" can also be "inverted," and there is one hit on Google for "inverted block copolymer", but it is a translation from German by these same authors. There are 3 hits for "reversed block copolymer", which is*

what we used -- Tr. Ed.] block copolymer of polyoxyethylene and polyoxypropylene containing 17 moles of ethylene oxide and 44 moles of propylene oxide and 25 wt.% of a block copolymer of polyoxyethylene and polyoxypropylene initiated with trimethylolpropane and containing 24 moles of ethylene oxide and 99 moles of propylene oxide per mole of trimethylolpropane.

Nonionic surfactants whose use is especially preferred are commercially available from Olin Chemicals under the name Poly Tergent® SLF-18.

Another preferred surfactant is given by the following formula:



in which  $R^1$  is a linear or branched aliphatic hydrocarbon radical with 4-18 carbon atoms or mixtures thereof,  $R^2$  is a linear or branched hydrocarbon radical with 2-26 carbon atoms or mixtures thereof,  $x$  has a value of 0.5 to 1.5, and  $y$  has a value of at least 15.

Other nonionic surfactants whose use is preferred are end-group-capped poly(oxyalkylated) nonionic surfactants of the following formula:



in which  $R^1$  and  $R^2$  are linear or branched, saturated or unsaturated, aliphatic or aromatic hydrocarbon radicals with 1-30 carbon atoms,  $R^3$  is H or a methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, 2-butyl or 2-methyl-2-butyl radical,  $x$  has a value of 1 to 30,  $k$  and  $j$  have values of 1 to 12 and preferably 1 to 5. If  $x \geq 2$ , each  $R^3$  in the above formula may be different.  $R^1$  and  $R^2$  are preferably linear or branched, saturated or unsaturated, aliphatic or aromatic hydrocarbon radicals with 6-22 carbon atoms and more preferably 8-18 C atoms. H,  $-CH_3$ , or  $-CH_2CH_3$  are especially preferred as the radical  $R^3$ . Preferred values of  $x$  are in the range of 1 to 20 and especially 6 to 15.

As described above, each  $R^3$  in the above formula can be different if  $x \geq 2$ . This makes it

possible to vary the alkylene oxide unit in the brackets. If, for example, x equals 3, the radical R<sup>3</sup> can be selected to form ethylene oxide units (R<sup>3</sup> = H) or propylene oxide units (R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>), which may be added to one another in any sequence, for example, (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO), and (PO)(PO)(PO). The value of 3 for x was chosen as an example, and it is perfectly possible for it to be larger, so that the range of variation increases as the value of x increases and may include, for example, a large number of (EO) groups combined with a small number of (PO) groups, or vice versa.

Especially preferred endgroup-capped poly(oxyalkylated) alcohols of the above formula have values of k = 1 and j = 1, which simplifies the above formula to



In this formula, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are the same as defined above, and x stands for numbers from 1 to 30, preferably from 1 to 20, and especially from 6 to 18. Surfactants in which the radicals R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> have 9-14 C atoms, R<sup>3</sup> is H, and x assumes values of 6 to 15 are especially preferred.

To facilitate the disintegration of highly compressed tablets, it is possible to incorporate disintegration aids, also known as tablet disintegrants or disintegration accelerators, in the tablets in order to reduce the disintegration times. Tablet disintegrants are defined by Rompp (9th Edition, Vol. 6, p. 444) and Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" [*Textbook of Pharmaceutical Technology*] (6th Edition, 1987, pp. 182-184) as aids which ensure the rapid disintegration of tablets in water or gastric juice and the release of the drugs in absorbable form.

When exposed to water, these substances increase in volume. This increase is due to both an increase in the intrinsic volume (swelling) and to the release of gases, which produce pressure and thus cause the tablets to disintegrate into smaller particles. Examples of established disintegration aids are carbonate/citric acid systems. Other organic acids can also be used in

systems of this type. Examples of swelling disintegration aids are synthetic polymers, such as polyvinyl pyrrolidone (PVP), and natural polymers or modified natural substances, such as cellulose and starch and their derivatives, alginates or casein derivatives.

Preferred detergent tablets contain one or more disintegration aids in amounts of 0.5-10 wt.%, preferably 3-7 wt.%, and especially 4-6 wt.%, based on the weight of the tablet. If only the base tablet contains disintegration aids, the specified values are based only on the weight of the base tablet.

Preferred disintegrants used in the context of the present invention are cellulose-based disintegrants. Therefore, preferred detergent tablets contain a cellulose-based disintegrant of this kind in amounts of 0.5-10 wt.%, preferably 3-7 wt.%, and especially 4-6 wt.%. Pure cellulose has the formal empirical composition  $(C_6H_{10}O_5)_n$  and, considered formally, is a  $\beta$ -1,4-polyacetal of cellobiose, which itself is formed from two molecules of glucose. Suitable celluloses comprise ca. 500-5,000 glucose units and thus have average molecular weights of 50,000-500,000. Cellulose-based disintegrants that can be used in accordance with the present invention also include cellulose derivatives that can be obtained from cellulose by reactions analogous to polymerization. Chemically modified celluloses of this type include, for example, products of esterifications and etherifications, in which hydroxyl hydrogens have been substituted. However, celluloses in which the hydroxyl groups have been replaced by functional groups not attached by an oxygen atom can also be used as cellulose derivatives. The group of cellulose derivatives includes, for example, alkali celluloses, carboxymethyl cellulose (CMC), cellulose esters and ethers, and aminocelluloses. These cellulose derivatives are preferably not used alone as cellulose-based disintegrants but rather are used in a mixture with cellulose. The cellulose derivative content of these mixtures is preferably less than 50 wt.%, and especially less than 20%

by weight, based on the cellulose-based disintegrant. Pure cellulose that is free of cellulose derivatives is especially preferred as the cellulose-based disintegrant.

The cellulose used as a disintegration aid is preferably not used in finely divided form but rather is converted to a coarser form, for example, by granulation or compaction before being admixed to the premixes intended for compression. Detergent tablets that contain disintegrants in granulated or possibly co-granulated form are described in German Patent Applications DE 197 09 991 (Stefan Herzog) and DE 197 10 254 (Henkel) and in International Patent Application WO 98/40463 (Henkel). These documents also provide further details on the production of granulated, compacted or co-granulated cellulose disintegrants. The particle sizes of disintegrants of this type are usually above 200  $\mu\text{m}$ , preferably at least 90 wt.% of the disintegrant falls within a particle-size range of 300-1,600  $\mu\text{m}$ , and especially at least 90 wt.% of the disintegrant falls within a particle-size range of 400-1,200  $\mu\text{m}$ . The above-mentioned, relatively coarse cellulose-based disintegration aids, which are described in more detail in the cited documents, are preferred for use as the cellulose-based disintegration aids in accordance with the present invention and are commercially available, for example, under the name Arbocel<sup>®</sup> TF-30-HG from Rettenmaier [*J. Rettenmaier & Söhne GmbH+Co. -- Tr. Ed.*].

Microcrystalline cellulose can also be used as the cellulose-based disintegrant or as a constituent of the cellulose-based disintegrant. This microcrystalline cellulose is obtained by partial hydrolysis of celluloses under conditions which attack only the amorphous regions of the celluloses (approximately 30% of the total cellulose mass) and break them up completely but leave the crystalline regions (ca. 70%) intact. Subsequent disaggregation of the microfine celluloses resulting from the hydrolysis yields the microcrystalline celluloses, which have primary particle sizes of ca. 5  $\mu\text{m}$  and can be compacted, for example, to granules with a mean

particle size of 200  $\mu\text{m}$ .

Detergent tablets which are preferred in accordance with the present invention also contain a disintegration aid, preferably a cellulose-based disintegration aid, preferably in granulated, co-granulated or compacted form, in amounts of 0.5-10 wt.%, preferably 3-7 wt.%, and especially 4-6 wt.% by weight, based on the weight of the tablet.

In addition, the detergent tablets of the invention can contain a gas-evolving effervescent system both in the base tablet [part (a)] and in part (b) or in the filling of the hollow space. The gas-evolving effervescent system may consist of a single substance which liberates a gas on contact with water. Suitable compounds of this type include especially magnesium peroxide, which liberates oxygen on contact with water. Normally, however, the gas-evolving effervescent system consists of at least two constituents that react with one another to liberate a gas.

Although many different systems that liberate a gas, e.g., nitrogen, oxygen or hydrogen, are possible and practicable, the effervescent system used in the detergent tablets of the invention has to be selected on the basis of both economic and ecological considerations. Preferred effervescent systems consist of alkali-metal carbonate and/or alkali-metal bicarbonate and an acidifier capable of releasing carbon dioxide from the alkali-metal salts in aqueous solution.

Among the alkali-metal carbonates and/or alkali-metal bicarbonates, the sodium and potassium salts are greatly preferred over other salts due to their low cost. Of course, it is not necessary to use these preferred alkali-metal carbonates or alkali-metal bicarbonates in pure form, but rather, mixtures of different carbonates and bicarbonates may be preferred from the standpoint of wash technology.

In preferred detergent tablets, the effervescent system contains an alkali-metal carbonate or bicarbonate in amounts of 2-20 wt.%, preferably 3-15 wt.%, and especially 5-10 wt.% and an

acidifier in amounts of 1-15 wt.%, preferably 2-12 wt.%, and especially 3-10 wt.%, based in each case on the total [*weight of the*] tablet.

Examples of acidifiers that can be used to release carbon dioxide from the alkali-metal salts in aqueous solution are boric acid and also alkali-metal bisulfates, alkali-metal dihydrogen phosphates (monobasic alkali-metal phosphates) and other inorganic salts. However, the use of organic acidifiers is preferred. Citric acid is an especially preferred acidifier, but it is also possible to use other organic acidifiers, especially other solid mono-, oligo- and polycarboxylic acids. Preferred members of this group are tartaric acid, succinic acid, malonic acid, adipic acid, maleic acid, fumaric acid, oxalic acid, and polyacrylic acid. Organic sulfonic acids can also be used, e.g., amidosulfonic acid. A commercially available acidifier whose use is also preferred in accordance with the present invention is Sokalan® DCS (trademark of BASF), which is a mixture of succinic acid (max. 31 wt.%), glutaric acid (max. 50 wt.%), and adipic acid (max. 33 wt.%).

Preferred detergent tablets in accordance with the present invention contain a substance that belongs to the group of organic di-, tri-, and oligocarboxylic acids or mixtures of such substances as the acidifier in the effervescent system.

In addition to the aforementioned constituents, the builder, surfactant and disintegration aid, the detergent tablets of the invention can contain other customary detergent ingredients from the group consisting of bleaches, bleach activators, dyes, fragrances, optical brighteners, enzymes, antifoaming agents, silicone oils, antiredeposition agents, graying inhibitors, color transfer inhibitors, and corrosion inhibitors. Naturally, these ingredients, like the previously mentioned active substances, can each be present in the base tablet [part (a)], in part (b) and in the optional filling of the hollow space, but it is also possible that only certain parts of the tablet contain certain active substances (see further below).

Among the compounds that act as bleaching agents by liberating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in water, sodium perborate tetrahydrate and sodium perborate monohydrate are especially important. Examples of other useful bleaching agents are sodium percarbonate, peroxyphosphates, citrate perhydrates, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-yielding peracidic salts or peracids, such as perbenzoates, peroxyphthalates, diperazelaic acid, phthaloimino peracid or diperdodecanedioic acid. Detergents of the invention can also contain bleaching agents from the group of organic bleaching agents. Typical organic bleaching agents are the diacyl peroxides, such as dibenzoyl peroxide. Other typical organic bleaching agents are the peroxy acids, e.g., especially the alkyl peroxy acids and the aryl peroxy acids. Preferred members of this group are (a) peroxybenzoic acid and its ring-substituted derivatives, such as alkyl peroxybenzoic acids, as well as peroxy- $\alpha$ -naphthoic acid and magnesium monoperphthalate, (b) aliphatic or substituted aliphatic peroxy acids, such as peroxylauric acid, peroxystearic acid,  $\varepsilon$ -phthalimidoperoxyacrylic acid [phthaloiminoperoxyhexanoic acid (PAP)], o-carboxybenzamidoperoxyacrylic acid, N-nonenylamidoperadic acid and N-nonenylamidopersuccinates, and (c) aliphatic and araliphatic peroxy dicarboxylic acids, such as 1,12-diperoxyacrylic acid, 1,9-diperoxyazelaic acid, diperoxysebacic acid, diperoxybrassylic acid, the diperoxyphthalic acids, 2-decyldiperoxybutane-1,4-dioic acid, and N,N-terephthaloyl-di(6-aminopercaprylic acid).

Bleaches contained in detergent tablets for dishwashing machines can also be substances that liberate chlorine or bromine. Examples of suitable chlorine- or bromine-liberating substances include heterocyclic N-bromoamides and N-chloroamides, e.g., trichloroisocyanuric acid, tribromoisocyanuric acid, dibromoisocyanuric acid and/or dichloroisocyanuric acid (DICA) and/or their salts with cations, such as potassium and sodium. Hydantoin compounds, such as 1,3-dichloro-5,5-dimethylhydantoin, are likewise suitable.

The bleaching agents are usually used in dishwasher detergents in amounts of 1-30 wt.%, preferably 2.5-20 wt.%, and especially 5-15 wt.%, based on the total detergent composition. In the context of the present invention, the specified percentages are based on the weight of the base tablet [part (a)], so that preferred detergent tablets are those in which the base tablet contains bleaching agents from the group comprising oxygen bleaches or halogen bleaches, especially chlorine bleaches, with sodium perborate and sodium percarbonate being especially preferred, in amounts of 2-25 wt.%, preferably 5-20 wt.%, and especially 10-15 wt.%, based on the weight of the base tablet.

Bleach activators, which boost the action of bleaches, can also be used as ingredients of the base tablet. Known bleach activators are compounds that contain one or more N-acyl and/or O-acyl groups, such as substances that belong to the classes of the anhydrides, esters, imides, and acylated imidazoles or oximes. Examples are tetraacetylenethylenediamine (TAED), tetraacetylmethylenediamine (TAMD), and tetraacetylhexylenediamine (TAHD) as well as pentaacetylglucose (PAG), 1,5-diacetyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), and isatoic anhydride (ISA).

Suitable bleach activators are compounds which under perhydrolysis conditions yield aliphatic peroxy carboxylic acids with preferably 1-10 C atoms and especially 2-4 C atoms, and/or substituted or unsubstituted perbenzoic acid. Suitable substances are those with O-acyl and/or N-acyl groups with the specified number of carbon atoms and/or substituted or unsubstituted benzoyl groups. Preferred substances are polyacylated alkylene diamines, especially tetraacetylenethylenediamine (TAED), acylated triazine derivatives, especially 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), acylated glycolurils, especially tetraacetylglycoluril (TAGU), N-acylimides, especially N-nanoylsuccinimide (NOSI),

acylated phenolsulfonates, especially n-nanoyl- or isononanoyloxybenzenesulfonate (n- or iso-NOBS), carboxylic anhydrides, especially phthalic anhydride, acylated polyhydric alcohols, in particular triacetin, ethylene glycol diacetate, 2,5-diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-methylmorpholinium acetonitrile methylsulfate (MMA), and the enol esters known from German Patent Applications DE 196 16 693 and DE 196 16 767, as well as acetylated sorbitol and mannitol and/or their mixtures (SORMAN), acylated sugar derivatives, especially pentaacetylglucose (PAG), pentaacetylfructose, tetraacetylxylose and octaacetylactose, acetylated, possibly N-alkylated, glucamine and gluconolactone, and/or N-acylated lactams, for example, N-benzoylcapro lactam. The use of hydrophilically substituted acylacetals and acyllactams is also preferred. Combinations of conventional bleach activators can also be used. Bleach activators usually used in dishwasher detergents in amounts of 0.1-20 wt.%, preferably 0.25-15 wt.%, and especially 1-10 wt.%, based on the total detergent composition. In the context of the present invention, the specified percentages are based on the weight of the base tablet.

In addition to or instead of conventional bleach activators, it is also possible to incorporate so-called bleaching catalysts in the final rinse particles. These substances are bleach-boosting transition-metal salts or transition-metal complexes such as Mn-, Fe-, Co-, Ru-, or Mo-(salen) complexes or -carbonyl complexes. Other suitable bleaching catalysts include Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V, and Cu complexes with N-containing tripod ligands and Co-, Fe-, Cu-, and Ru-ammine complexes.

Preferred bleach activators are selected from the group of polyacylated alkylenediamines, especially tetraacetylenediamine (TAED), N-acylimides, especially N-nanoylsuccinimide (NOSI), acylated phenolsulfonates, especially n-nanoyl- or isononanoyloxybenzenesulfonate (n- or iso-NOBS), and n-methylmorpholinium acetonitrile methylsulfate (MMA), preferably in

amounts of up to 10 wt.%, especially 0.1-8 wt.%, more preferably 2-8 wt.%, and most preferably 2-6 wt.%, based on the total detergent composition.

Bleach-boosting transition-metal complexes, especially those with the central atoms Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti, and/or Ru, preferably selected from the group comprising manganese and/or cobalt salts and/or complexes, more preferably cobalt ammine complexes, cobalt acetate complexes, cobalt carbonyl complexes, the chlorides of cobalt or manganese, and manganese sulfate, are used in customary amounts, preferably in an amount of up to 5 wt.%, more preferably 0.0025-1 wt.%, and most preferably from 0.01-0.25 wt.%, based on the total detergent composition. In specific cases, however, it is also possible to use a larger amount of bleach activator.

It is also preferred for the base tablet and/or part (b) and/or the filling of the hollow space to contain bleach activators. Preferred detergent tablets are characterized by the fact that the base tablet contains bleach activators from the group comprising polyacylated alkylene diamines, especially tetraacetylenediamine (TAED), N-acylimides, especially N-nonanoylsuccinimide (NOSI), acylated phenolsulfonates, especially n-nonanoyl- or isononanoyloxybenzenesulfonate (n- or iso-NOBS), and n-methylmorpholinium acetonitrile methylsulfate (MMA) in amounts of 0.25-15 wt.%, preferably 0.5-10 wt.% and especially 1-5 wt.%, based on the weight of the base tablet.

The dishwashing detergent tablets of the invention can contain corrosion inhibitors, especially in the base tablet, for protecting the dishes and silverware. Especially silver protectants are important in machine dishwashing. Well-known prior-art substances can be used for this purpose. In general, silver protectants can be selected especially from the group comprising triazoles, benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alkylaminotriazoles, and

transition-metal salts, or transition-metal complexes. The use of benzotriazole and/or alkylaminotriazole is especially preferred. Furthermore, detergent formulations for dishwashers often include agents that contain active chlorine, which can significantly reduce corrosion of the silver surface. Chlorine-free cleaning products often contain especially oxygen-containing and nitrogen-containing organic redox-active compounds, such as dihydroxy and trihydroxy phenols, e.g., hydroquinone, pyrocatechol, hydroxyhydroquinone, gallic acid, phloroglucinol, pyrogallol, and derivatives of these classes of compounds. Inorganic compounds in the form of salts and complexes, such as salts of the metals Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co, and Ce, are also frequently used. Transition-metal salts selected from the group comprising manganese and/or cobalt salts and/or complexes are preferred here, and cobalt ammine complexes, cobalt acetate complexes, cobalt carbonyl complexes, the chlorides of cobalt or manganese, and manganese sulfate are especially preferred. Similarly, zinc compounds can be used to prevent corrosion of the silverware.

In preferred detergent tablets in accordance with the present invention, the base tablet contains silver protectants selected from the group comprising triazoles, benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alkylaminotriazoles, and transition-metal salts or transition-metal complexes, especially benzotriazole and/or alkylaminotriazole, in amounts of 0.01-5 wt.%, preferably 0.05-4 wt.%, and especially 0.5-3 wt.%, based on the weight of the base tablet.

Naturally, part (b) and/or the filling of the hollow space can also contain silver protectants, in which case the base tablet may either also contain silver protectants or be free of compounds of this type.

In addition to the aforementioned ingredients, other substances can be incorporated in detergents. In preferred detergent tablets, the base tablet also contains one or more substances that belong to the following groups of substances: enzymes, corrosion inhibitors, deposit

inhibitors, co-builders, dyes and/or fragrances, in total amounts of 6-30 wt.%, preferably 7.5-25 wt.%, and especially 10-20 wt.%, based on the weight of the base tablet.

Suitable enzymes include especially those from the classes of the hydrolases, such as the proteases, esterases, lipases or lipolytic enzymes, amylases, glycosyl hydrolases, and mixtures of these enzymes. All of these hydrolases contribute to the removal of stains, such as proteinaceous, fatty or starchy spots. It is also possible to use oxidoreductases for bleaching. Especially suitable enzymatic active substances are those obtained from bacterial strains or fungi, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus cinereus*, and *Humicola insolens*, and from their genetically modified variants. The use of proteases of the subtilisin type and especially proteases obtained from *Bacillus latus* is preferred. Of particular interest in this context are enzyme mixtures, e.g., mixtures of (1) protease and amylase; (2) protease and lipase or lipolytic enzymes; (3) protease, amylase, and lipase or lipolytic enzymes; or 4) protease, lipase or lipolytic enzymes, and .... [*We have placed the numbers "(1)" to "(4)" and the semicolons in this awful list to make it more comprehensible. You can remove them after you are able to follow what the problem is. At first glance, "(4)" appears to be merely a repetition of "(2)", but actually a third component of "(4)" is missing and is probably supposed to be esterase or glycosyl hydrolase, which were cited earlier in the paragraph but do not appear in this sentence. Unfortunately, this subject does not reappear in the claims or in the table, so it is not possible to discover what they intended. -- Tr. Ed.*]; but protease and/or lipase-containing mixtures or mixtures with lipolytic enzymes are especially interesting. Examples of such lipolytic enzymes are the well-known cutinases. Peroxidases or oxidases have also been found to be suitable in some cases. Suitable amylases include especially  $\alpha$ -amylases, isoamylases, pullulanases, and pectinases.

The enzymes may be adsorbed on carrier substances or embedded in coating substances to protect them from premature decomposition. The percent content of enzymes, enzyme mixtures or enzyme granules can be, for example, about 0.1-5 wt.%, but is preferably 0.5 to about 4.5 wt.%. Preferred detergent tablets in accordance with the present invention are characterized by the fact that the base tablet contains protease and/or amylase.

As a result of the fact that the detergent tablets of the invention can contain the enzyme(s) in two or even three basically different regions, tablets with very precisely defined enzyme release and enzyme activity can be produced. The following table provides an overview of possible enzyme distributions in detergent and tablets of the invention:

Base Tablet with Conical Cavity [Part (a)]	Part Located at Least Partly in the Cavity [Part (b)]	Optional: Filling of the Cavity [Part (c)]
amylase	—	—
protease	—	—
lipase	—	—
amylase + protease	—	—
amylase + lipase	—	—
protease + lipase	—	—
amylase + protease + lipase	—	—
—	amylase	—
—	protease	—
—	lipase	—
—	amylase + protease	—
—	amylase + lipase	—
—	protease + lipase	—
—	amylase + protease + lipase	—
—	—	amylase
—	—	protease
—	—	lipase
—	—	amylase + protease
—	—	amylase + lipase
—	—	protease + lipase
—	—	amylase + protease + lipase
amylase	amylase	—
protease	amylase	—
amylase + protease	amylase	—

amylase	protease	—
protease	protease	—
amylase + protease	protease	—
amylase	amylase + protease	—
protease	amylase + protease	—
amylase + protease	amylase + protease	—
lipase	amylase	—
amylase + lipase	amylase	—
protease + lipase	amylase	—
amylase + protease + lipase	amylase	—
lipase	protease	—
amylase + lipase	protease	—
protease + lipase	protease	—
amylase + protease + lipase	protease	—
lipase	amylase + protease	—
amylase + lipase	amylase + protease	—
protease + lipase	amylase + protease	—
amylase + protease + lipase	amylase + protease	—
amylase	—	amylase
protease	—	amylase
amylase + protease	—	amylase
amylase	—	protease
protease	—	protease
amylase + protease	—	protease
amylase	—	amylase + protease
protease	—	amylase + protease
amylase + protease	—	amylase + protease
lipase	—	amylase
amylase + lipase	—	amylase
protease + lipase	—	amylase
amylase + protease + lipase	—	amylase
lipase	—	protease
amylase + lipase	—	protease
protease + lipase	—	protease
amylase + protease + lipase	—	protease
lipase	—	amylase + protease
amylase + lipase	—	amylase + protease
protease + lipase	—	amylase + protease
amylase + protease + lipase	—	amylase + protease
amylase	amylase	amylase
protease	amylase	amylase
amylase + protease	amylase	amylase
amylase	protease	amylase
protease	protease	amylase
amylase + protease	protease	amylase

amylase	amylase	protease
protease	amylase	protease
amylase + protease	amylase	protease
amylase	protease	protease
protease	protease	protease
amylase + protease	protease	protease
amylase	amylase + protease	amylase
protease	amylase + protease	amylase
amylase + protease	amylase + protease	amylase
amylase	amylase + protease	protease
protease	amylase + protease	protease
amylase + protease	amylase + protease	protease
amylase	amylase + protease	amylase + protease
protease	amylase + protease	amylase + protease
amylase + protease	amylase + protease	amylase + protease
lipase	amylase	amylase
amylase + lipase	amylase	amylase
protease + lipase	amylase	amylase
amylase + protease + lipase	amylase	amylase
lipase	amylase	protease
amylase + lipase	amylase	protease
protease + lipase	amylase	protease
amylase + protease + lipase	amylase	protease
lipase	protease	amylase
amylase + lipase	protease	amylase
protease + lipase	protease	amylase
amylase + protease + lipase	protease	amylase
lipase	protease	protease
amylase + lipase	protease	protease
protease + lipase	protease	protease
amylase + protease + lipase	protease	protease
lipase	amylase + protease	amylase
amylase + lipase	amylase + protease	amylase
protease + lipase	amylase + protease	amylase
amylase + protease + lipase	amylase + protease	amylase
lipase	amylase + protease	protease
amylase + lipase	amylase + protease	protease
protease + lipase	amylase + protease	protease
amylase + protease + lipase	amylase + protease	protease
lipase	amylase	amylase + protease
amylase + lipase	amylase	amylase + protease
protease + lipase	amylase	amylase + protease
amylase + protease + lipase	amylase	amylase + protease
lipase	protease	amylase + protease
amylase + lipase	protease	amylase + protease

protease + lipase	protease	amylase + protease
amylase + protease + lipase	protease	amylase + protease
lipase	amylase + protease	amylase + protease
amylase + lipase	amylase + protease	amylase + protease
protease + lipase	amylase + protease	amylase + protease
amylase + protease + lipase	amylase + protease	amylase + protease
lipase	amylase	lipase
amylase + lipase	amylase	lipase
protease + lipase	amylase	lipase
amylase + protease + lipase	amylase	lipase
lipase	lipase	amylase
amylase + lipase	lipase	amylase
protease + lipase	lipase	amylase
amylase + protease + lipase	lipase	amylase
lipase	lipase	lipase
amylase + lipase	lipase	lipase
protease + lipase	lipase	lipase
amylase + protease + lipase	lipase	lipase
lipase	amylase + lipase	amylase
amylase + lipase	amylase + lipase	amylase
protease + lipase	amylase + lipase	amylase
amylase + protease + lipase	amylase + lipase	amylase
lipase	amylase + lipase	protease
amylase + lipase	amylase + lipase	protease
protease + lipase	amylase + lipase	protease
amylase + protease + lipase	amylase + lipase	protease
lipase	amylase + lipase	lipase
amylase + lipase	amylase + lipase	lipase
protease + lipase	amylase + lipase	lipase
amylase + protease + lipase	amylase + lipase	lipase
lipase	protease + lipase	amylase
amylase + lipase	protease + lipase	amylase
protease + lipase	protease + lipase	amylase
amylase + protease + lipase	protease + lipase	amylase
lipase	protease + lipase	protease
amylase + lipase	protease + lipase	protease
protease + lipase	protease + lipase	protease
amylase + protease + lipase	protease + lipase	protease
lipase	protease + lipase	lipase
amylase + lipase	protease + lipase	lipase
protease + lipase	protease + lipase	lipase
amylase + protease + lipase	protease + lipase	lipase
lipase	amylase + lipase	amylase + protease
amylase + lipase	amylase + lipase	amylase + protease
protease + lipase	amylase + lipase	amylase + protease

amylase + protease + lipase	amylase + lipase	amylase + protease
lipase	amylase + lipase	amylase + lipase
amylase + lipase	amylase + lipase	amylase + lipase
protease + lipase	amylase + lipase	amylase + lipase
amylase + protease + lipase	amylase + lipase	amylase + lipase
lipase	amylase + lipase	amylase + protease + lipase
amylase + lipase	amylase + lipase	amylase + protease + lipase
protease + lipase	amylase + lipase	amylase + protease + lipase
amylase + protease + lipase	amylase + lipase	amylase + protease + lipase
lipase	amylase	amylase + lipase
amylase + lipase	amylase	amylase + lipase
protease + lipase	amylase	amylase + lipase
amylase + protease + lipase	amylase	amylase + lipase
lipase	protease	amylase + lipase
amylase + lipase	protease	amylase + lipase
protease + lipase	protease	amylase + lipase
amylase + protease + lipase	protease	amylase + lipase
lipase	lipase	amylase + lipase
amylase + lipase	lipase	amylase + lipase
protease + lipase	lipase	amylase + lipase
amylase + protease + lipase	lipase	amylase + lipase
lipase	amylase	protease + lipase
amylase + lipase	amylase	protease + lipase
protease + lipase	amylase	protease + lipase
amylase + protease + lipase	amylase	protease + lipase
lipase	protease	protease + lipase
amylase + lipase	protease	protease + lipase
protease + lipase	protease	protease + lipase
amylase + protease + lipase	protease	protease + lipase
lipase	lipase	protease + lipase
amylase + lipase	lipase	protease + lipase
protease + lipase	lipase	protease + lipase
amylase + protease + lipase	lipase	protease + lipase
lipase	amylase + protease	amylase + lipase
amylase + lipase	amylase + protease	amylase + lipase
protease + lipase	amylase + protease	amylase + lipase
amylase + protease + lipase	amylase + protease	amylase + lipase
lipase	amylase + lipase	amylase + lipase
amylase + lipase	amylase + lipase	amylase + lipase
protease + lipase	amylase + lipase	amylase + lipase
amylase + protease + lipase	amylase + lipase	amylase + lipase

lipase	amylase + protease + lipase	amylase + lipase
amylase + lipase	amylase + protease + lipase	amylase + lipase
protease + lipase	amylase + protease + lipase	amylase + lipase
amylase + protease + lipase	amylase + protease + lipase	amylase + lipase
lipase	amylase + protease + lipase	amylase + protease + lipase
amylase + lipase	amylase + protease + lipase	amylase + protease + lipase
protease + lipase	amylase + protease + lipase	amylase + protease + lipase
amylase + protease + lipase	amylase + protease + lipase	amylase + protease + lipase

Dyes and fragrances can be added to the dishwasher detergents of the invention to enhance the esthetic appeal of the products and to provide the consumer with a product that not only performs well but also provides a visual and sensory impression that is "typical and unmistakable". They may be present in both the base tablet and in part (b) and/or in the optional filling of the hollow space. It is possible to use individual fragrant compounds as perfume oils and/or fragrances, e.g., synthetic products of the ester, ether, aldehyde, ketone, alcohol, and hydrocarbon types. Fragrant compounds of the ester type are, for example, benzyl acetate, phenoxyethyl isobutyrate, p-tert-butylcyclohexyl acetate, linalyl acetate, dimethylbenzylcarbinyl acetate, phenylethyl acetate, linalyl benzoate, benzyl formate, ethylmethylphenyl glycinate, allylcyclohexyl propionate, styrallyl propionate, and benzyl salicylate. The ethers include, for example, benzyl ethyl ether; the aldehydes include, for example, linear alkanals with 8-18 C atoms, citral, citronellal, citronellyloxyacetaldehyde, cyclamen aldehyde, hydroxycitronellal, lilial, and bourgeonal; the ketones include, for example, the ionones,  $\alpha$ -isomethylionone, and methyl cedryl ketone; the alcohols include anethole, citronellol, eugenol, geraniol, linalool, phenylethyl alcohol, and terpineol; the hydrocarbons include primarily terpenes, such as limonene and pinene. However, the use of mixtures of different fragrances, which together

produce an appealing scent, is preferred. The perfume oils to be used may also contain mixtures of natural fragrances, such as those that are obtained from plant sources, e.g., pine oil, citrus oil, jasmine oil, patchouli oil, rose oil, or ylang-ylang oil. Other suitable oils are clary oil, chamomile oil, clove oil, balm mint oil, mint oil, cinnamon leaf oil, linden-blossom oil, juniper berry oil, vetiver oil, olibanum oil, galbanum oil, and labdanum oil, as well as orange-blossom oil, neroli oil, orange-peel oil, and sandalwood oil.

The fragrances may be incorporated directly into the detergent tablets of the invention, but it may be advantageous to apply the fragrances to carriers, which intensifies the adhesion of the perfume to the laundry and ensures long-lasting fragrance of the textiles due to slower release of the fragrances. Materials that have proven effective as carriers for this purpose are, for example, cyclodextrins. In addition, the cyclodextrin-perfume complexes can also be coated with other aids.

To improve the esthetic appeal of the detergent tablets of the invention, they (or parts of them) can be dyed with suitable dyes. Preferred dyes, the selection of which would not present any difficulties to one skilled in the art, have a high degree of storage stability and are insensitive to the other ingredients of the detergent tablets and to light. In addition, preferred dyes show no marked affinity for the substrates to be treated with the detergent, such as textiles, glass, ceramic, or plastic dishes.

As has already been mentioned, the ingredients described above can be present in the base tablet, but they can, of course, also be incorporated in part (b) and/or in the filling of the hollow space. Detergent tablets that are preferred in accordance with the present invention are characterized by the fact that the shaped core of the tablet [part (b)] contains at least one active substance selected from the group comprising enzymes, surfactants, soil-release polymers,

disintegration aids, bleaching agents, bleach activators, bleach catalysts, silver protectants, and mixtures of these types of substances.

Due to the division of the detergent tablets of the invention into a base tablet [part (a)] with a conical cavity, a “shaped core of the tablet” [part (b)] and, optionally, a “filling of the hollow space” [part (c)], ingredients can be separated from one another. This characteristic can be used either to improve storage stability by keeping incompatible ingredients separated or to achieve controlled release of certain active substances. In preferred detergent tablets of the invention, the three different regions are used especially for the purpose of improving performance by separating the active substance pairings bleach/bleach activator, bleach/enzyme, bleach/silver protectant, bleach/fragrance, bleach/optical brightener, bleach/dye, bleach/surfactant, bleach activator/enzyme, bleach activator/silver protectant, bleach activator/fragrance, bleach activator/optical brightener, bleach activator/dye, bleach activator/surfactant, or nonionic surfactant/anionic surfactant. In addition, performance advantages can be achieved by the controlled release of certain ingredients from the individual regions or by systematic variation of the solubility of the individual regions.

Other preferred detergent tablets are characterized by the fact that the base tablet, the shaped core inserted in the base tablet, or the filling of the hollow space contains bleach, while at least one other part contains enzymes.

The separation of bleaching agents and corrosion inhibitors or silver protectants can also be achieved. Detergent tablets in which the base tablet or the shaped core inserted in the base tablet contains bleach, while at least one other part contains corrosion inhibitors, are also preferred. Last but not least, preferred detergent tablets also include those in which the base tablet or the shaped core inserted in the base tablet contains bleach, while at least one other part

contains surfactants, preferably nonionic surfactants, and especially alkoxylated alcohols with 10-24 carbon atoms and 1-5 alkylene oxide units.

Advantageous effects can be realized not only by complete separation of the ingredients but also by the use of varying amounts of individual ingredients in the different regions of the tablet. Detergent tablets that are preferred in accordance with the invention are those in which the base tablet and [*It actually reads "or", but since "or" is meaningless here, we took it upon ourselves to change it to "and". They do more or less the same thing in Claim 29, in which they write "and/or", which is also meaningless. -- Tr. Ed.*] the shaped core inserted in the base tablet contain different amounts of the same active substance. Examples of ingredients whose distribution in the different regions of the tablets provides advantages are disintegration aids, dyes and fragrances, optical brighteners, polymers [*We think they intended "soil-release polymers" -- Tr. Ed.*], silver protectants, surfactants, and enzymes. The term "different amounts" refers to the percent content of the given substance in the individual regions of the tablet, based on each individual region, i.e., these amounts are wt.% values and do not refer to the absolute amounts of the given ingredient.

Since, in accordance with the invention, part (b) does not completely fill the cavity in part (a), it is possible to fill the remaining hollow space with additional active substance. As was noted earlier, this possibility can also be utilized to achieve further separation of active substances.

All of the ingredients described above can be contained in all of the different regions of the tablets of the invention. While part (a) of the tablets of the invention can be produced by pressing (in this connection, tableting is an especially important method), part (b) (as well as the optional material (part (c) for filling the hollow space) can be produced by a different method. A

further object of the present invention is a method for producing multiphase detergent tablets, which is characterized by the steps:

- (a) compression of particulate premixes into tablets that have at least one conically shaped cavity;
- (b) production of shaped bodies that can be at least partially inserted into the cavity;
- (c) insertion of the final products of step (b) of the method into the conical cavity of the final products of step (a) of the method; and
- (d) optional final treatment of the tablets.

In regard to the ingredients of the individual particulate premixes or compositions that are used to produce the different regions, the information supplied above for the tablets of the invention similarly applies here.

An optional additional step can be carried out before or after step (c) by introducing additional active substance into the part of the cavity that is not filled by part (b). This region (referred to above and below as the "hollow space") may be completely filled, only partially filled, or left empty.

It has been found to be advantageous if the premix compressed into base tablets in step (a) meets certain physical criteria. For example, preferred methods are characterized by the fact that the particulate premixes in step (a) have a bulk density of at least 500 g/L, preferably at least 600 g/L, and especially at least 700 g/L.

Furthermore, the particle size of the premix compressed in step (a) preferably meets certain criteria: Methods in which the particulate premixes in step (a) have particle sizes of 100-2,000  $\mu\text{m}$ , preferably 200-1,800  $\mu\text{m}$ , more preferably 400-1,600  $\mu\text{m}$ , and most preferably 600-1,400  $\mu\text{m}$  are preferred in accordance with the invention. The premixes to be compressed can be

adjusted to an even narrower particle-size range to achieve advantageous tablet properties. In preferred variants of the method of the invention, the particulate premixes compressed in step (a) have a particle-size distribution in which less than 10 wt.% of the particles, preferably less than 7.5 wt.% of the particles, and especially less than 5 wt.% of the particles are greater than 1,600  $\mu\text{m}$  or smaller than 200  $\mu\text{m}$ . In this regard, narrower particle-size distributions are even more preferred. Especially advantageous variants of the method are characterized by the fact that particulate premixes compressed in step (a) have a particle-size distribution in which more than 30 wt.%, preferably more than 40 wt.%, and especially more than 50 wt.% of the particles have a particle size of 600-1,000  $\mu\text{m}$ .

With respect to the performance of step (a), the method of the invention is not limited to the compression of only one particulate premix into a tablet, but rather step (a) can also be extended to the production of multilayer tablets by methods that are already well known, in which two or more premixes are produced and pressed onto one another. In this regard, the first premix to be poured in can be slightly precompressed to obtain a smooth upper surface that runs parallel to the base of the base tablet, then the second premix is poured in, and the final compression is performed to produce the finished base tablet. In the case of tablets with three or more layers, another precompression is carried out after the addition of each premix, and the final compression to produce the finished base tablet is performed after the addition of the last premix. The above-described conical cavity in the base tablet is preferably a recess, so that preferred embodiments of the first method of the invention are characterized by the fact that multilayer base tablets that have a conically shaped cavity are produced in step (a) by pressing several different particulate premixes onto one another.

The base tablets of the invention are produced in step (a) by first mixing the dry

components, some or all of which may have been pregranulated, and subsequently shaping the dry mixture, especially by compression into tablets, for which conventional processes can be used. To produce the tablets, the premix is compressed in a so-called die cavity between two punches to form a solid compact. This process, which is referred to below simply as tableting, is divided into four operations: metering, compression (elastic deformation), plastic deformation, and ejection.

First, the premix is introduced into the die. The filling amount and thus the weight and shape of the resulting tablet are determined by the position of the lower punch and the shape of the compression mold. Even in the case of high tablet throughputs, constant metering is preferably achieved by volumetric metering of the premix. In the further course of the tableting process, the upper punch contacts the premix and is lowered further in the direction of the lower punch. During this compression, the particles of the premix are pressed closer to one another, so that the void volume within the filling between the punches continuously decreases. When the upper punch reaches a certain position (and thus when a certain pressure is acting on the premix), plastic deformation begins, in which the particles coalesce and the tablet is formed. Depending on the physical properties of the premix, some of the premix particles are also crushed, and when even higher pressures are reached, sintering of the premix occurs. With increasing compression rate, i.e., high throughputs, the phase of elastic deformation becomes shorter and shorter, so that relatively large voids may be left in the resulting tablets. In the final step of tableting, the finished tablet is ejected from the die cavity by the lower punch and carried away by means of downstream conveyance devices. At this point, it is only the weight of the tablet which has been finally established, since the compacts may still undergo changes in size and shape as a result of physical processes (elastic relaxation, crystallographic effects, cooling, etc.).

Tableting is carried out in standard commercial tableting presses, which can be equipped basically with single or double punches. In the latter case, not only the upper punch is used to produce pressure, but rather the lower punch moves towards the upper punch during the compression operation, while the upper punch presses downward. For small production amounts, the use of eccentric tableting presses is preferred, in which the punch(es) are attached to an eccentric disk, which in turn is mounted on an axis with a certain speed of rotation. The movement of these compression punches is comparable to the operation of a customary four-stroke engine. Compression can be carried out with one upper and one lower punch, but it is also possible for several punches to be mounted on one eccentric disk, in which case the number of die bores increases accordingly. Depending on the type of eccentric press, the throughput can vary from several hundred to a maximum of 3,000 tablets per hour.

For greater throughputs, rotary tableting presses are used, in which a larger number of dies is arranged in a circle on a so-called die table. Depending on the model, the number of dies varies from 6 to 55, and larger dies are also commercially available. Each die on the die table is assigned an upper punch and a lower punch, and again it is possible for the compression pressure to be actively produced either by only the upper or lower punch or by both punches. The die table and the punches move around a common vertical axis, and during rotation the punches are brought into the positions for filling, compression, plastic deformation, and ejection by means of rail-like cam tracks. At those places where considerable raising or lowering of the punches is necessary (filling, compression, ejection), these cam tracks are supported by additional low-pressure sections, low tension rails, and discharge tracks. The die is filled by a rigidly installed feed device, known as the filling shoe, which is connected to a supply reservoir for the premix. The compression pressure on the premix can be individually adjusted for the upper punch and

lower punch by means of their press strokes, and the pressure is produced by the rolling movement of the heads of the punch shafts past adjustable pressure rolls.

To increase the throughput, rotary presses can also be equipped with two filling shoes, in which case only a half-circle needs to be traveled to produce a tablet. To produce two-layer and multilayer tablets, several filling shoes are arranged in succession, and the lightly compressed first layer is not ejected until the remainder of the filling operation has been completed. Suitable process management also makes it possible in this way to produce laminated tablets and inlay tablets with an onion-skin structure, and in the case of inlay tablets, the upper surface of the core or core layers is not covered and therefore remains visible. Rotary tableting presses can also be equipped with single-cavity or multiple-cavity dies, so that, for example, an outer circle with 50 bores and an inner circle with 35 bores can be simultaneously used for compression. The throughputs of modern rotary tableting presses are more than a million tablets per hour.

In rotary press tableting, it has been found to be advantageous to carry out the tableting operation with minimal fluctuations in tablet weight. Fluctuations in tablet hardness can also be reduced in this way. Low weight fluctuations can be achieved in the following way:

- use of plastic inserts with small thickness tolerances;
- low rotor speed;
- large filling shoes;
- adjustment of the filling shoe wing rotational speed to the speed of the rotor;
- filling shoe with constant powder level; and
- decoupling of filling shoe and powder charge.

Any state-of-the-art antiadhesion coatings can be used to reduce caking on the punches.

Polymer coatings, plastic inserts, or plastic punches are especially advantageous. Rotating

punches have also been found to be advantageous, in which case, where possible, the upper punch and lower punch should be designed to rotate. In the case of rotating punches, it is generally possible to do without a plastic insert. In this case, the punch surfaces should be electropolished.

It has also been found that long compression times are advantageous. These times can be adjusted with pressure rails, several pressure rolls or low rotor speeds. Since the fluctuations in tablet hardness are caused by the fluctuations in the compressive forces, systems should be employed which limit the compressive force. In this case, it is possible to use elastic punches, pneumatic compensators, or spring elements in the force path. In addition, the pressure roll can have a spring-mounted design.

Especially preferred methods of the invention are those in which the compression in step (a) is carried out at compression pressures of 0.01 to 50 kNcm<sup>-2</sup>, preferably 0.1 to 40 kNcm<sup>-2</sup>, and especially 1 to 25 kNcm<sup>-2</sup>.

Tableting machines that are suitable in accordance with the present invention can be obtained, for example, from the following companies: Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH, Viersen, KILIAN, Cologne, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, and Romaco GmbH, Worms. Other suppliers include, for example, Dr. Herbert Pete, Vienna (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holland Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N. V., Halle (BE/LU), and Medicopharm, Kamnik (SI). The hydraulic double-pressure press HPF 630 manufactured by LAEIS, D. is an example of an especially suitable machine. Tableting dies can be obtained, for example, from the following companies: Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett

GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber & Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharmatechnik GmbH, Hamburg, Romaco GmbH, Worms, and Notter Werkzeugbau, Tamm. Other suppliers include, for example, Senss AG, Reinach (CH) and Medicopharm, Kamnik (SI).

As has already been mentioned, the tablets can be produced in predetermined three-dimensional forms and predetermined sizes. Suitable three-dimensional forms are virtually any practicable designs, for example, plates, rods, ingots, cubes, blocks, and corresponding three-dimensional forms with plane lateral faces, and especially cylindrical designs with a circular or oval cross sections. This latter design covers forms ranging from tablets to compact cylinders with a height-to-diameter ratio greater than 1.

Another preferred tablet that can be produced has a plate-like or slab-like structure with alternating long, thick segments and short, thin segments, so that individual segments can be broken off from this "slab" at the predetermined breaking points, which are represented by the short, thin segments, and placed in the machine. This principle of the "slab-like" tablet detergent can also be realized in other geometric shapes; for example, vertical triangles connected alongside each other at only one of their sides.

However, it is also possible not to compress the various components into a homogeneous tablet, but rather to produce tablets with several layers, i.e., at least two layers. In this case, it is also possible for these different layers to have different dissolving rates. This may result in advantageous performance properties of the tablets. If, for example, the tablets contain components that have negative effects on each another, then one of the components can be integrated in the faster-dissolving layer, and the other component can be integrated in the more slowly dissolving layer, so that the first component has already reacted by the time the second

component dissolves. The layered structure of the tablets may be realized in stacked form, in which case dissolution of the inner layer(s) has already started at the edges of the tablet at a point when the outer layers have not yet fully dissolved; alternatively, the inner layer(s) can be completely surrounded by the outer layer(s), which prevents premature dissolution of constituents of the inner layer(s). Methods of the invention in which multilayer tablets are produced by well-known means in step (a) by pressing several different particulate premixes onto one another are preferred embodiments of the present invention.

As was also described earlier, incompatible ingredients can be separated from one another by incorporating them in the different parts (a), (b), or (c) of the tablets of the invention. Of course, this separation can also be achieved if part (a) itself consists of several separate regions. Preferred methods are thus characterized by the fact that two-layer tablets are produced in step (a) by pressing one particulate premix onto another, such that one of the premixes contains one or more bleaching agents, and the other contains one or more enzymes and/or bleach activators.

In an even more preferred embodiment of the invention, a tablet consists of at least three layers, i.e., at least two outer and one inner layer, such that at least one of the inner layers contains a peroxy bleach, while in the case of layered tablets with a stacked structure, the two cover layers are free of peroxy bleaching agent, and in the case of layered tablets with a shell-like structure, the outermost layers are free of peroxy bleaching agent. Furthermore, it is also possible for peroxy bleaching agents and any bleach activators and/or enzymes that may be present to be spatially separated from one another in a tablet. Multilayer tablets of this type have the advantage that it is not necessary to introduce them via a detergent dispensing chamber or via a dispensing device that is placed in the wash water, but rather it is also possible in these cases to

drop the tablet into the machine in direct contact with the textiles without having to worry about spotting by bleaches and the like.

Similar effects can also be achieved by coating either individual components of the detergent composition to be compressed or the whole tablet. To this end, the bodies to be coated can be sprayed, for example, with aqueous solutions or emulsions, or a coating can be produced by the method of melt coating.

After compression, the detergent tablets have a high degree of stability. The fracture strength of cylindrical tablets can be determined by the parameter of diametral fracture stress. The diametral fracture stress can be determined by

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

where  $\sigma$  is the diametral fracture stress (DFS) in Pa, P is the force in N that produces the pressure that causes the tablet to fracture, D is the diameter of the tablet in meters, and t is the height of the tablet.

In step (b), shaped bodies are produced that can be at least partially inserted into the conically shaped cavity of the tablets (a). As noted earlier, these shaped bodies can completely seal the cavity and form a completely enclosed hollow space. However, they can also seal only one end of a cavity that is open at both ends, so that a hollow space remains, which is open at one end and can be optionally filled with active substance.

Various methods can be used to produce the shaped body in step (b), for example, the tableting method described for step (a). Methods of the invention in which the shaped bodies in step (b) are produced by tableting are preferred. As in the case of the specifications for step (a), if part (b) is also produced by tableting, preferred physical parameters can also be specified for the particulate composition(s) in step (b) of the method: Preferred embodiments of the method

of the invention are those in which the particulate composition(s) in step (b) have a bulk density of at least 500 g/L, preferably at least 600 g/L, and especially at least 700 g/L. Methods in which the particulate composition(s) in step (b) have particle sizes of 100-2,000  $\mu\text{m}$ , preferably 200-1,800  $\mu\text{m}$ , more preferably 400-1,600  $\mu\text{m}$ , and most preferably 600-1,400  $\mu\text{m}$  are also preferred in accordance with the invention.

Other production methods for part (b) are also suitable as alternatives to tableting. In this regard, preferred methods are characterized by the fact that the shaped bodies in step (b) are produced by casting methods, extrusion pressing, extrusion or sintering.

Depending on which ingredients are to be incorporated in part (b) of the tablets produced in accordance with the invention, different methods can be used to produce part (b). For example, if the pressure loads that arise in tableting must be avoided in order to protect ingredients, melts can be produced, which solidify in suitable molds. Casting methods of this type can use hardening methods other than lowering the temperature of the melt, for example, time-delayed hydration, chemical reaction, irradiation, etc. In a fully analogous way, it is also possible to produce compounds which can be shaped and then allowed to solidify or harden. In contrast to liquids, compounds of this type are dimensionally stable even in the workable state, i.e., once they have been given a particular shape, they retain this shape, and no molds are needed to "impose" the external shape on the bodies until they have hardened. While compounds of this type can be shaped into the desired shape with low deformation forces, and the term "extrusion pressing" is misleading due to the low pressures during working, particulate or plastic compounds can also be extruded under higher pressures. Extrusion is another preferred method for producing part (b). Last but not least, it is also possible to pour loose particulate material of suitable composition into molds and to produce sintering and the

formation of shaped bodies by means of elevated temperatures or by irradiation, preferably with microwaves.

The composition of the shaped bodies produced in step (b) can be varied within wide limits. In principle, all ingredients specified earlier can also be incorporated in part (b) or can be incorporated only in part (b). If a casting method is chosen as a preferred method of producing part (b), other aids and active substances from the groups comprising waxes, paraffins, polyalkylene glycols, emulsifiers, and stabilizers can be selected as the "matrix" for the ingredients of part (b). These substances are described further below, since the melt suspensions or emulsions from which part (b) can be molded are also suitable as additional active substance for filling the hollow space.

Depending on the shape of the compressed part (a) and the shape of part (b), which is to be at least partially inserted into the conical cavity, an optional filling step for the cavity is carried out before or after step (c) of the method. If part (b) completely seals the conical cavity in part (a) and thus forms tablets that are preferred in accordance with the invention, in which the remaining hollow space is completely enclosed by parts (a) and (b), then the active substance that can be optionally introduced into the hollow space can be introduced only before step (c), since the hollow space is sealed after part (b) has been inserted.

However, in accordance with the invention, it is also possible first to insert part (b) into the compressed part and then to fill a remaining hollow space at least partially with additional active substance, i.e., the optional filling of the hollow space with additional active substance can be performed after step (c). This procedure can be followed, for example, in the case of base tablets [parts (a)] that have a conical cavity in the form of a hole that passes completely through the base tablet. Holes of this type can be sealed at one end by suitable parts (b), so that in this

step (c) of the method, part (a) is converted, as it were, to a recessed tablet "(a) + (b)". The recess formed in this way then constitutes the remaining hollow space, which can be optionally filled with additional active substance. If desired, step (c) of the method can be followed by an additional step (c), so that finally a base tablet with a conical hole that passes completely through it is sealed by two parts (b), and a hollow space remains on the inside due to the conical shape of the cavity and can be filled with active substance before the final sealing of the base tablet.

As has already been mentioned, the free space that remains between the base tablet (a) and the "shaped core" (b) due to the special shape of the cavity can be optionally filled with additional active substance. This additional active substance can completely fill the remaining hollow space, but it is also possible for a portion of the hollow space to be left unfilled. In accordance with the present invention, it is preferred for at least 50%, preferably at least 60%, and especially at least 70% of the volume of the hollow space to be filled with additional active substance. In this regard, detergent tablets are preferred in which the volume ratio of the unfilled hollow space to the active substance contained in this space is 1:1 to 100:1, preferably 1:1 to 50:1, more preferably 1.2:1 to 25:1, and most preferably 1.3:1 to 10:1. In this terminology, a volume ratio of 1:1 means that the hollow space is completely filled.

Depending on the size of the hollow space remaining between parts (a) and (b), the density of the tablet, the density of the active substance in the hollow space, and the degree of filling of the hollow space, the portion of additional active substance in the hollow space can represent different fractions of the total tablet. In this regard, preferred detergent tablets are those in which the ratio by weight of the tablet to the active substance contained in the hollow space is 1:1 to 100:1, preferably 2:1 to 80:1, more preferably 3:1 to 50:1, and most preferably 4:1 to 30:1. The ratio by weight defined above is the ratio of the mass of the tablet before being

filled with additional active substance {the mass of the “base tablet” [part (a)] plus the mass of part (b)} to the mass of the filling of the hollow space.

The time at which the substance contained in the hollow space is released is predetermined by suitable production of the tablet and active substance. For example, the active substance can have direct contact with the application wash water [i.e., it is not completely enclosed by parts (a) and (b)] and can dissolve virtually instantly, so that the active substance contained in the hollow space is dosed into the wash water at the very beginning of the wash cycle. Alternatively, the substance can be enclosed by parts (a) and (b) or be so poorly soluble that the tablet dissolves first, and the active substance contained in the hollow space is released upon dissolution of the tablet or is released only after a certain amount of time delay.

Depending on this release mechanism, it is possible, for example, to realize tablets in which the active substance contained in the hollow space is dissolved in the wash water before the components of the tablet dissolve or after they have dissolved. Accordingly, on the one hand, preferred detergent tablets are characterized by the fact that the active substance contained in the hollow space dissolves faster than the base tablet [part (a)].

However, preferred embodiments of the present invention also comprise detergent tablets in which the active substance contained in the hollow space dissolves more slowly than the base tablet [part (a)].

The optional filling of the volume of the hollow space preferably contains at least one active substance, but it may also contain a mixture of several active substances. As in the case of part (b), suitable active substances for incorporation in the filling of the hollow space are those which have undesired interactions with ingredients of part (a). Especially preferred ingredients of the filling of the hollow space are those which are negatively affected by the tableting of part

(a) or by the production method for part (b). Examples of active substances of this type are surfactants, bleaching agents, bleach activators, bleach catalysts, enzymes, corrosion inhibitors and/or silver protectants, perfumes, alkali-metal carriers, or acidifiers. The individual substances are described in detail earlier. Methods that are preferred embodiments of the present invention are those in which the hollow space is filled before or after step (c) with one or more substances from the group comprising bleaches, bleach activators, enzymes, pH modifiers, fragrances, perfume carriers, fluorescers, dyes, foam inhibitors, silicone oils, antiredeposition agents, optical brighteners, graying inhibitors, color transfer inhibitors, and corrosion inhibitors.

The filling of the hollow space can have a variety of forms, for example, particulate (powdered or granular), gelatinous, liquid or plastic. The filling of the hollow space does not necessarily consist entirely of active substance, but rather it is also possible to use active substances supported on a carrier material or in a carrier matrix. Last but not least, low-viscosity to high-viscosity or pasty solutions, suspensions or emulsions of active substances in solvents or solvent mixtures can be used to fill the hollow space.

The remaining hollow space is preferably filled with additional active substance by introducing the active substance in flowable form into the cavity. In the case of solid active substances or formulations, the particles can be introduced into the cavity and then fixed in the cavity by suitable measures, for example, fixing with a coating layer. Of course, fixing is unnecessary in cases in which the hollow space is sealed from the outside. Similar considerations apply to flowable fillings of the hollow space in liquid, gelatinous, pasty or plastic form, which can be fixed in the hollow space by hardening, for example, solidification of melts, evaporation of solvents, crystallization, polymerization, pseudoplastic property changes by change in the shear forces, or by special binders, if this is necessary or desired.

The filling of the hollow space can contain particulate solids. These particles can be produced by any state-of-the-art method, for example, spray drying, granulation, encapsulation, agglomeration, pelletization, extrusion, roll compacting, etc. If desired, the particles can be fixed in the cavity by incorporating binders or by forming a coating over the particles.

If different particle mixtures are used as the filling of the hollow space, the different particulate fillings of the hollow space can have different particle sizes, for example, in such a way that the first filling of the hollow space has a mean particle size that is 5% greater than the mean particle size of the second filling, preferably 10% greater, more preferably 15% greater, and most preferably 20% greater. The term "mean particle size" refers to the mesh size of an imaginary sieve through which 50 wt.% of the particles would fall. This value can be determined by sieve analysis with several sieves with different mesh sizes (for example, 5, 6, or 7 sieves).

The bulk density of the different particulate fillings of the hollow space can also be different. Here too, it is preferred if the first filling of the hollow space has a bulk density that is 5% greater than the bulk density of the second filling, preferably 10% greater, more preferably 15% greater, and most preferably 20% greater.

Especially preferred particulate compositions (hollow space fillings) to be introduced into the hollow space or hollow spaces of the tablets of the invention are those which contain surfactants, and in the case of dishwasher detergents, it is preferred that these surfactants be produced in a delayed-release form, so that the surfactants are not released from the filling of the hollow space until the final rinse cycle. Final rinse particles that have proven especially effective for this purpose are described in the older German Patent Application DE 199 14 364.1 (Henkel KGaA). These especially preferred particles to be introduced into the hollow space consist of 0-

90 wt.% of one or more carrier materials, 5-50 wt.% of one or more coating substances with a melting point above 30°C, 5-50 wt.% of one or more active substances, and 0-10 wt.% of other active substances and aids, so that methods are preferred in which the hollow space is filled with particles that consist of

- (a) 0-90 wt.% of one or more carrier materials;
- (b) 5-50 wt.% of one or more coating substances with a melting point above 30°C;
- (c) 5-50 wt.% of one or more active substances; and
- (d) 0-10 wt.% of other active substances and aids.

Express reference is made to the disclosure of the above-cited document. Nevertheless, the most important ingredients of these "final rinse particles" to be introduced into the hollow space are described below. Potential carrier substances (a) include all substances that are solid at room temperature. The substances selected for this purpose are usually substances that develop an additional effect in the wash cycle, and in this regard, especially builders should be considered. The carrier materials contained in preferred particulate final rinses used as the filling of the hollow space are substances that belong to the group of water-soluble detergent ingredients, preferably carbonates, bicarbonates, sulfates, phosphates, and organic oligocarboxylic acids that are solid at room temperature, in amounts of 55-85 wt.%, preferably 60-80 wt.%, and especially 65-75 wt.%, based on the weight of the particles.

The specified preferred carrier substances were described in detail earlier.

Various requirements are placed on the coating substances (b) that are used on the active substance particles that are preferred in accordance with the invention as fillings for the hollow space. These requirements are related, for one thing, to the melting or solidification behavior, but for another to the material properties of the coating in the solidified state, i.e., in the active

substance particle. Since the active substance particles must be permanently protected from environmental effects to which they are subject during shipment and storage, the coating substance must have, for example, a high degree of stability with respect to shock stresses that occur during packing or shipping. Accordingly, the coating substance should have at least partially elastic or at least plastic properties, so that it can react to a shock load by elastic or plastic deformation and thus not break into pieces. The coating substance should have a melting range (solidification range) in a temperature range in which the active substances to be coated are not subject to high thermal stress. On the other hand, however, the melting range must be high enough that the enclosed active substances are still effectively protected at temperatures that are at least slightly elevated. In accordance with the invention, the coating substances have a melting point above 30°C.

It has been found to be advantageous if the coating substance does not have a sharply defined melting point, as is usually the case with pure, crystalline substances, but rather has a melting range that may comprise several degrees Celsius.

The coating substance preferably has a melting range that falls somewhere between about 45°C and about 75°C. In the present case, this means that the melting range falls within the specified temperature interval and does not indicate the width of the temperature range. The width of the temperature range is preferably at least 1°C and is especially about 2°C to about 3°C.

So-called waxes usually exhibit the properties described above. "Waxes" are understood to mean any of a series of natural or artificially produced substances, which generally melt without decomposition above 40°C and have relatively low viscosity and are not stringy at temperatures even slightly above the melting point. Their consistency and solubility are strongly temperature-dependent.

Waxes are classified in one of three groups according to their origin, namely, natural waxes, chemically modified waxes, and synthetic waxes.

Natural waxes include, for example, plant waxes such as candelilla wax, carnauba wax, Japan wax, esparto wax, suberin, guaruma wax, rice germ oil wax, sugarcane wax, ouricury wax, and montan wax, animal waxes such as beeswax, shellac wax, spermaceti, lanolin (wool wax), and uropygial grease, mineral waxes such as ceresin or ozokerite (earth wax), or petrochemical waxes such as petrolatum, paraffin waxes, or microcrystalline waxes.

Chemically modified waxes include, for example, hard waxes such as montan ester waxes, Sasolwaxes [*This is a trademark of Sasol GmbH, and also appears as "Sasol wax" and "Sassol wax". "Sasolwax" is from Chem. Abstracts -- Tr. Ed.*], or hydrogenated jojoba waxes.

Synthetic waxes are generally understood to mean polyalkylene waxes or polyalkylene glycol waxes. Suitable coating materials also include compounds that belong to other classes of substances which satisfy the specified requirements with respect to the softening point.

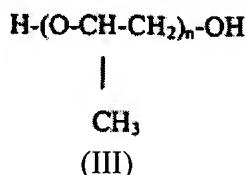
Synthetic compounds that have proven suitable include, for example, higher esters of phthalic acid, especially dicyclohexyl phthalate, which is commercially available under the name Unimoll® 66 (Bayer AG). Also suitable are synthetically produced waxes from low carboxylic acids and fatty alcohols, for example dimyristyl tartrate, which is commercially available under the name Cosmacol® ETLP (Condea). On the other hand, it is also possible to use synthetic or partially synthetic esters of low alcohols with fatty acids from natural sources. This class of substance includes, for example, Tegin® 90 (Goldschmidt), a glycerol monostearate palmitate. Shellac, for example Shellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) can also be used as a coating material in accordance with the invention.

Waxes that can be used for the purposes of the present invention also include, for

example, so-called wax alcohols. Wax alcohols are relatively high-molecular-weight, water-insoluble fatty alcohols with generally about 22 to 40 carbon atoms. The wax alcohols occur, for example, in the form of wax esters of relatively high-molecular-weight fatty acids (wax acids) as the major constituent of many natural waxes. Examples of wax alcohols are lignoceryl alcohol (1-tetracosanol), cetyl alcohol, myristyl alcohol, and melissyl alcohol. The coating of the solid particles coated in accordance with the invention can possibly also contain wool wax alcohols, which are understood to mean triterpenoid and steroid alcohols, for example, lanolin, which is available, for example, under the trade name Argowax® (Pamentier & Co). In accordance with the invention, it is also possible to use fatty acid glycerol esters or fatty acid alkanolamides and possibly water-insoluble or only sparingly water-soluble polyalkylene glycol compounds as at least a portion of the constituents of the coating.

Especially preferred coating substances for the active substance particles that can be introduced into the hollow space are those that belong to the group of polyethylene glycols (PEG) and/or polypropylene glycols (PPG), preferably polyethylene glycols with molecular weights of 1,500-36,000, more preferably polyethylene glycols with molecular weights of 2,000-6,000, and most preferably polyethylene glycols with molecular weights of 3,000-5,000.

In this regard, especially preferred active substance particles are those which contain polypropylene glycols (PPG) and/or polyethylene glycols (PEG) as the sole coating substance. Polypropylene glycols (abbreviation: PPG) that can be used in accordance with the invention are polymers of propylene glycol with general formula III



in which n can assume values between 10 and 2,000. Preferred PPGs have molecular weights of

1,000-10,000, corresponding to values of n between 17 and ca. 170.

Preferred polyethylene glycols (abbreviation: PEG) in accordance with the invention are polymers of ethylene glycol with general formula IV



in which n can assume values between 20 and ca. 1000. The preferred molecular weights specified above correspond to the preferred range of the value of n in formula IV of ca. 30 to ca. 820 (precisely: from 34 to 818), more preferably ca. 40 to ca. 150 (precisely: from 45 to 136) and most preferably ca. 70 to ca. 120 (precisely: from 68 to 113).

The coating substance contained in the active substance particles of the invention preferably contains paraffin wax as its major component. This means that at least 50 wt.%, and preferably more of the total coating substance content consists of paraffin wax. Especially suitable paraffin wax contents (based on the total coating substance) are about 60 wt.%, about 70 wt.%, or about 80 wt.%, and even higher percent contents of, for example, more than 90 wt.% are especially preferred. In a special embodiment of the invention, the total amount of coating substance consists exclusively of paraffin wax.

In the context of the present invention, paraffin waxes have the advantage, compared to the other natural waxes that have been mentioned, that no hydrolysis of the waxes occurs in an alkaline detergent environment (as would be expected, for example, in the case of wax esters), since paraffin wax contains no hydrolyzable groups.

Paraffin waxes consist primarily of alkanes with small proportions of isoalkanes and cycloalkanes. The paraffin to be used in accordance with the invention preferably has essentially no components with a melting point above 70°C, and especially with a melting point above 60°C. The presence of high-melting alkanes in the paraffin can result in undesired wax residues on the

surfaces or material to be washed if the temperature of the detergent wash water falls below this melting point. These wax residues generally cause an unsightly appearance of the washed surface and therefore are to be avoided.

Preferred particulate final rinses to be introduced into the hollow space contain at least one paraffin wax with a melting range of 50-60°C as the coating substance.

The content of alkanes, isoalkanes, and cycloalkanes that are solid at ambient temperature (generally about 10°C to about 30°C) is preferably as high as possible in the paraffin wax that is used. The more solid wax constituents that are present in a wax at room temperature, the more useful it is in the context of the present invention. With increasing proportion of solid wax constituents, there is an increase in the ability of the active substance particles to withstand shock or friction on other surfaces, which leads to longer-lasting protection of the particles of active substance. High proportions of oils or liquid wax constituents can cause weakening of the particles, which causes pores to open and the active substances to be exposed to the aforementioned environmental effects.

In addition to paraffin as the major constituent, the coating substance can contain one or more of the waxes or waxy substances mentioned above. Basically, the mixture that constitutes the coating substance should be of such a nature that the active substance particles are at least largely insoluble in water. The solubility in water should not exceed about 10 mg/L at a temperature of about 30°C, and preferably should be less than 5 mg/L.

In any event, however, the coating should have a solubility in water that is as low as possible, even in water at elevated temperature, in order to avoid as much as possible temperature-independent release of the active substances.

The above-described principle serves the purpose of delayed release of ingredients at a

certain point in the wash cycle and can be utilized to especially advantageous effect in the case of dishwashers if washing is performed at a lower temperature (for example, 55°C) in the main wash cycle, so that the active substance is not released from the active substance particles until the final rinse cycle at higher temperatures (ca. 70°C).

Preferred particulate final rinses that can be introduced into the hollow space in accordance with the invention are characterized by the fact that they contain as the coating substance one or more substances with a melting range from 40°C to 75°C in amounts of 6-30 wt.%, preferably 7.5-25 wt.%, and especially 10-20 wt.%, based on the weight of the particles. Especially preferred detergent tablets are those in which the particles introduced into the hollow space contain paraffin(s) or polyalkylene glycols, especially polyethylene glycols, as the coating substance.

The active substances contained in the active substance particles to be introduced into the hollow space in accordance with the invention can be present in either solid or liquid form at the processing temperature (i.e., the temperature at which the particles are produced).

The active substances contained in the active substance particles have certain specific functions, so that the separation of certain substances or the accelerated or delayed release of additional substances can improve cleaning performance. Therefore, preferred active substances to be incorporated in the active substance particles are those ingredients of detergent compositions that are critically involved in the washing or cleaning process.

Therefore, the active substance contained in preferred active substance particles to be introduced into the hollow space(s) comprises one or more substances that belong to the groups of surfactants, enzymes, bleaching agents, bleach activators, corrosion inhibitors, deposit inhibitors, co-builders, and/or fragrances in amounts of 6-30 wt.%, preferably 7.5-25 wt.%, and

especially 10-20 wt.%, based on the weight of the particles. In this regard, especially preferred methods are those in which the active substances contained in the active substance particles in the hollow space comprise nonionic surfactant(s) and/or bleaching agents and/or bleach activators and/or enzymes and/or corrosion inhibitors and/or fragrances.

By incorporating surfactants in melted coating material, a melt suspension or emulsion can be prepared, which makes additional surface-active substance available in the finished active substance particles or in the finished tablets of the invention at a predeterminable time. For example, this makes it possible to produce active substance particles that can be incorporated in the hollow space(s) of dishwasher detergent tablets and that release the additional surfactant from the tablet of the invention only at the high temperatures reached in the final rinse cycle of household dishwashing machines. This makes additional surfactant available in the final rinse cycle, which causes the water to run off faster and thus effectively prevents spots from forming on the dishes. The use of a suitable amount of solidified melt suspension or emulsion in the active substance particles eliminates the need to use the supplementary final rinsing agents that are usually used today.

Therefore, preferred active substance particles introduced into the hollow space(s) contain active substance(s) that belong to the group of nonionic surfactants, especially alkoxylated alcohols. These substances have already been described in detail.

Bleaching agents are another class of active substances whose incorporation in the active substance particles of the invention is especially advantageous. In this regard, particles can be produced and introduced into the hollow space(s) which do not release the bleaching agent until certain temperatures are reached. For example, finished dishwasher detergents that clean by enzymatic action in the prerinse cycle do not release the bleaching agent until the main wash

cycle. It is also possible to produce dishwasher detergents in such a way that additional bleaching agent is released during the final rinse cycle, so that difficult stains, for example, tea stains, can be effectively removed.

Therefore, preferred active substance particles introduced into the hollow space(s) contain active substance(s) selected from the group of oxygen or halogen bleaches, especially chlorine bleaches. These substances have also already been described in detail.

Bleach activators are another class of compounds whose use as active substances in the active substance particles that can be introduced into the hollow space(s) is preferred in accordance with the invention. The important members of this group of substances have also already been described. Preferred active substance particles to be introduced into the hollow space(s) in accordance with the invention contain as the active substance bleach activators, especially from the groups of polyacylated alkylenediamines, especially tetraacetylenediamine (TAED); N-acylimides, especially N-nanoylsuccinimide (NOSI), acylated phenolsulfonates, especially n-nanoyl- or isonanoyloxybenzenesulfonate (n- or iso-NOBS), and n-methylmorpholinium acetonitrile methylsulfate (MMA).

Another important embodiment of the present invention provides for the introduction of enzyme-containing particles into the hollow space(s). Active substance particles of this type contain enzymes as the active substance(s), which were described in detail above. Especially preferred particles to be introduced into the hollow space(s) are those which contain 40-99.5 wt.%, preferably 50-97.5 wt.%, more preferably 60-95 wt.%, and most preferably 70-90 wt.% of one or more coating substances with a melting point above 30°C, 0.5-60 wt.%, preferably 1-40 wt.%, more preferably 2.5-30 wt.%, and most preferably 5-25 wt.% of one or more liquid enzyme preparations dispersed in the coating substance(s), and 0-20 wt.%, preferably 0-15 wt.%,

more preferably 0-10 wt.%, and most preferably 0-5 wt.% of optional additional carrier materials, aids and/or active substances. Preferred methods are thus characterized by the fact that the filling of the hollow space contains active substance particles that consist of

- (a) 40-99.5 wt.%, preferably 50-97.5 wt.%, more preferably 60-95 wt.%, and most preferably 70-90 wt.% of one or more coating substances with a melting point above 30°C;
- (b) 0.5-60 wt.%, preferably 1-40 wt.%, more preferably 2.5-30 wt.%, and most preferably 5-25 wt.% of one or more liquid enzyme preparations dispersed in the coating substance(s); and
- (c) 0-20 wt.%, preferably 0-15 wt.%, more preferably 0-10 wt.%, and most preferably 0-5 wt.% of optional additional carrier materials, aids and/or active substances.

The coating substances in this case are preferably polyethylene glycols and/or polypropylene glycols, and liquid enzyme preparations have been found to be especially well suited as active substances. These liquid enzyme concentrates are either homogeneous preparations based on propylene glycol/water or heterogeneous preparations in the form of a slurry, or they may be present in microencapsulated form. Preferred liquid proteases include, for example, Savinase® L, Durazym® L, Esperase® L, and Everlase® (Novo Nordisk), Optimase® L, Purafect® L, Purafect® OX L, and Properase® L (Genencor International), and BLAP® L (Biozym GmbH). Preferred amylases are Termamyl® L, Duramyl® L, and BAN® (Novo Nordisk), Maxamyl® MTL, and Purafect® HPAm L (Genencor International). Preferred lipases are Lipolase® L, Lipolase® ultra L, and Lipoprime® L (Novo Nordisk) and Lipomax® (Genencor International).

Suitable slurries or microencapsulated liquid products include, for example, Novo Nordisk products with the designations SL and LCC. The specified commercial liquid enzyme

preparations contain, for example, 20-90 wt.% propylene glycol or mixtures of propylene glycol and water. Enzyme particles whose introduction into the cavity is preferred in accordance with the invention are characterized by the fact that they contain one or more liquid amylase preparations and/or one or more liquid protease preparations.

Fragrances can also be incorporated as active substances in the particles to be introduced into the hollow space. All of the fragrances that were described in detail earlier can be used as active substances. The incorporation of fragrances in the particles to be introduced into the hollow space results in detergents with time-delayed release of all or part of the perfume. In accordance with the invention, it is thus possible to produce, for example, dishwasher detergents with which the consumer perceives the scent of perfume when he opens the dishwasher after the dishes have been washed. This makes it possible to eliminate the "alkali odor" that occurs with many dishwasher detergents.

Corrosion inhibitors can also be incorporated as active substances in the particles; those skilled in the art are already familiar with substances of this type. Suitable deposit inhibitors include, for example, a combination of enzyme (e.g., lipase) and lime soap dispersers.

At extremely low temperatures, for example, at temperatures below 0°C, the activated substance particles can break into pieces when exposed to shock or friction. To improve the stability at these low temperatures, additives can possibly be added to the coating substances. Suitable additives must mix completely with the molten wax, must not significantly alter the melting range of the coating substances, must improve the elasticity of the coating at low temperatures, generally must not increase the permeability of the coating to water or moisture, and must not raise the viscosity of the molten coating material to such an extent that processing becomes more difficult or even impossible. Suitable additives that reduce the brittleness of a

coating that consists principally of paraffin include, for example, EVA copolymers, hydrogenated resin acid methylesters, polyethylene, or copolymers of ethyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate.

A small amount of a surfactant, for example, a C<sub>12-18</sub> fatty alcohol sulfate, is another effective additive for paraffin coatings. This additive produces better wetting of the material to be embedded by the coating. It is advantageous to incorporate this additive in an amount of < about 5 wt.%, and preferably < about 2 wt.%, based on the coating substance. In many cases, the addition of an additive can also result in the coating of active substances which, without the addition of the additive, generally form a tough, plastic material that consists of paraffin and partially dissolved active substance after the melting of the coating material.

It can also be advantageous to add other additives to the coating substance, for example, to prevent premature settling of the active substances. This is recommended especially in the production of the active substances of the invention without carrier substances. Antisettling agents that can be used for this purpose are already well known from the state of the art, for example, in the production of paints and printing inks. Sedimentation phenomena and concentration gradients of the substances to be coated can be avoided in the transition from the plastic solidification range to the solid by using, for example, surface-active substances, waxes dispersed in solvents, montmorillonites, organically modified bentonites, (hydrogenated) castor oil derivatives, soy lecithin, ethyl cellulose, low-molecular-weight polyamides, metal stearates, calcium soaps, or hydrophobized silicic acids. Other substances that have the specified effects belong to the groups of antifloating agents and thixotropic agents and can be chemically designated as silicone oils (dimethyl polysiloxanes, methylphenyl polysiloxanes, polyether-modified methylalkyl polysiloxanes), oligomeric titanates and silanes, polyamines, salts of long-

chain polyamines and polycarboxylic acids, polyesters with amine/amide groups or polyacrylates with amine/amide groups.

Additives belonging to the aforementioned classes of substances are widely commercially available. Examples of commercial products that can be advantageously used as additives in accordance with the method of the invention are Aerosil® 200 (pyrogenic silicic acid, Degussa), Bentone® SD-1, SD-2, 34, 52, and 57 (bentonite, Rheox), Bentone® SD-3, 27, and 38 (hectorite, Rheox), Tixogel® EZ 100 or VP-A (organically modified smectite, Südchemie), Tixogel® VG, VP, and VZ (montmorillonite loaded with QAV, Südchemie), Disperbyk® 161 (block copolymer, Byk-Chemie), Borchigen® ND (ion exchanger free of sulfo groups, Borchers), Ser-Ad® FA 601 (Servo), Solsperse® (aromatic ethoxylate, ICI), Surfynol® varieties (Air Products), Tamol® and Triton® varieties (Rohm & Haas), Texaphor® 963, 3241, and 3250 (polymers, Henkel), Rilanit® varieties (Henkel), Thixciri® E and R (castor oil derivatives, Rheox), Thixatrol® ST and GST, (castor oil derivative, Rheox), Thixatrol® SR, SR 100, TSR, and TSR 100 (polyamide polymers, Rheox), Thixatrol® 289 (polyester polymers, Rheox), and the various M-P-A® varieties X, 60-X, 1078-X, 2000-X, and 60-MS (organic compounds, Rheox).

The specified aids can be used in the final rinse particles or enzyme particles to be incorporated in accordance with the invention in varying amounts, depending on the coating material and active substance. Customary concentrations of the aforementioned antisettling agents, antifloating agents, thixotropic agents and dispersing agents are 0.5-8.0 wt.%, preferably 1.0-5.0 wt.%, and especially 1.5-3.0 wt.%, based on the total amount of coating substance and active substances.

Preferred particulate final rinse particles or enzyme particles to be introduced into the hollow space(s) in accordance with the invention contain additional aids from the group of

antisettling agents, antifloating agents, thixotropic agents, and dispersing agents in amounts of 0.5-9 wt.%, preferably 1-7.5 wt.%, and especially 1.5-5 wt.%, based on the weight of the particles.

The use of special emulsifiers is advantageous especially in the production of melt suspensions or emulsions that contain additives that are liquid at the processing temperature. It has been found that especially emulsifiers from the group of fatty alcohols, fatty acids, polyglycerol esters, and polyoxyalkylene siloxanes are extremely well suited.

Fatty alcohols are understood to mean alcohols with 6-22 carbon atoms that can be obtained from natural fats or oils via the corresponding fatty acids (see below). Depending on the origin of the fat or oil from which they are obtained, these alcohols can be substituted in the alkyl chain or can be unsaturated at some sites. Therefore, fatty alcohols that are used as emulsifiers in the active substance particles of the invention are especially C<sub>6-22</sub> fatty alcohols, preferably C<sub>8-22</sub> fatty alcohols, more preferably C<sub>12-18</sub> fatty alcohols, and most preferably C<sub>16-18</sub> fatty alcohols.

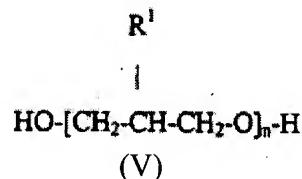
All fatty acids obtained from vegetable or animal oils and fats can also be used as emulsifiers. Regardless of their state of matter, the fatty acids can be saturated or mono- to polyunsaturated. Even in the case of the unsaturated fatty acids, the species that are solid at room temperature are preferred to those that are liquid or pasty. Naturally, it is possible to use not only "pure" fatty acids but also technical fatty acid mixtures obtained in the decomposition of fats and oils, and these mixtures in turn are clearly preferable for economic reasons.

Accordingly, examples of emulsifiers that can be used in accordance with the present invention are individual species or mixtures of the following acids: caprylic acid, pelargonic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, 12-octadecanolic acid,

arachidic acid, behenic acid, lignoceric acid, cerotic acid, melissic acid, 10-undecenoic acid, petroselinic acid, petroselaic acid, oleic acid, elaidic acid, ricinoleic acid, linolaidic acid,  $\alpha$ - and  $\beta$ -elaeostearic acid, gadoleic acid, erucic acid, and brassidic acid. Of course, fatty acids with an odd number of C atoms can also be used, for example, undecanoic acid, tridecanoic acid, pentadecanoic acid, heptadecanoic acid, nonadecanoic acid, heneicosanic acid, tricosanic acid, pentacosanic acid, and heptacosanic acid.

Fatty acids that are used as emulsifiers in preferred final rinse particles or enzyme particles to be introduced into the hollow space(s) are C<sub>6-22</sub> fatty acids, preferably C<sub>8-22</sub> fatty acids, more preferably C<sub>12-18</sub> fatty acids, and most preferably C<sub>16-18</sub> fatty acids.

Especially preferred emulsifiers in accordance with the present invention are polyglycerol esters, especially esters of fatty acids with polyglycerols. These preferred polyglycerol esters can be described by general formula V



in which R<sup>1</sup> in each glycerol unit represents, independently of one another, H or a fatty acyl radical with 8-22 carbon atoms, and preferably 12-18 carbon atoms, and n is a number between 2 and 15, and preferably between 3 and 10.

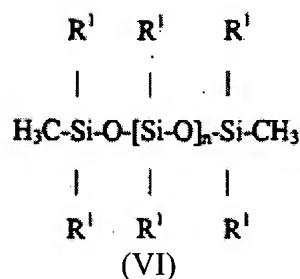
These polyglycerol esters, especially those with degrees of polymerization of n = 2, 3, 4, 6, and 10, are well known and commercially available. Since substances of the specified type are also widely used in cosmetic formulations, some of these substances are also classified in the INCI nomenclature (CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997). This standard

work on cosmetics contains information, for example, on the following entries:

POLYGLYCERYL-3-BEESWAX, POLYGLYCERYL-3-CETYL ETHER,  
POLYGLYCERYL-4-COCOATE, POLYGLYCERYL-10-DECALINOLEATE,  
POLYGLYCERYL-10-DECAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECASTEARATE,  
POLYGLYCERYL-2-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-3-DIISOSTEARATE,  
POLYGLYCERYL-10-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIOLEATE,  
POLYGLYCERYL-3-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-10-  
DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-6-DISTEARATE,  
POLYGLYCERYL-10-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTAOLEATE,  
POLYGLYCERYL-12-HYDROXYSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTASTEARATE,  
POLYGLYCERYL-6-HEXAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-ISOSTEARATE,  
POLYGLYCERYL-4-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-6-ISOSTEARATE,  
POLYGLYCERYL-10-LAURATE, POLYGLYCERYLMETHACRYLATE,  
POLYGLYCERYL-10-MYRISTATE, POLYGLYCERYL-2-OLEATE, POLYGLYCERYL-3-  
OLEATE, POLYGLYCERYL-4-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-OLEATE,  
POLYGLYCERYL-8-OLEATE, POLYGLYCERYL-10-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-  
PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-6-  
PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-10-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-  
SESQUIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIOLEATE, POLYGLYCERYL-2-  
STEARATE, POLYGLYCERYL-3-STEARATE, POLYGLYCERYL-4-STEARATE,  
POLYGLYCERYL-8-STEARATE, POLYGLYCERYL-10-STEARATE, POLYGLYCERYL-  
2-TETRAISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TETRAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-  
TETRASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-TRIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-

TRIOLEATE, and POLYGLYCERYL-6-TRISTEARATE. The commercially available products of different manufacturers which are classified in the cited work under the above entries can be advantageously used as emulsifiers in step (b) [*This may or may not be a mistake. They have been talking about additives for the particles to be used as the "filling of the hollow space" [part (c)], but step (b) is the step of the method in which part (b) is produced. As you will recall, part (c) is introduced into the hollow space between parts (a) and (b) immediately before or after step (c). Nevertheless, it is possible they do mean to say that the listed polyglycerol esters can be used as emulsifiers in the production of part (b) in step (b), since it seems to us that virtually every ingredient can be used in any or all of the three parts (a), (b), and (c). However, notice also that in the next paragraph they go right back to emulsifiers to be used in the part (c) particulate filling of the hollow space. -- Tr. Ed.*] of the method of the invention.

Another group of emulsifiers that can be used in the final rinse particles or enzyme particles to be introduced into the hollow space(s) in accordance with the invention are substituted silicones that have side chains that have been reacted with ethylene oxide or propylene oxide. Polyoxyalkylene siloxanes of this type can be described by general formula VI



in which each radical  $\mathbf{R}^1$  represents, independently of one another,  $-\text{CH}_3$  or a polyoxyethylene or polyoxypropylene  $-[\text{CH}(\mathbf{R}^2)-\text{CH}_2-\text{O}]_x\text{H}$  group,  $\mathbf{R}^2$  stands for  $-\text{H}$  or  $-\text{CH}_3$ ,  $x$  is a number between 1 and 100, preferably between 2 and 20, and especially less than 10, and  $n$  gives the degree of polymerization of the silicone.

Optionally, the specified polyoxyalkylene siloxanes can also be etherified or esterified at the free OH groups of the polyoxyethylene or polyoxypropylene side chains. The unetherified and unesterified polymer of dimethyl siloxane with polyoxyethylene and/or polyoxypropylene is designated DIMETHICONE COPOLYOL in the INCI nomenclature and is commercially available under the trade names Abil<sup>®</sup> (Goldschmidt), Alkasil<sup>®</sup> (Rhône-Poulenc), Silwet<sup>®</sup> (Union Carbide), or Belsil<sup>®</sup> DMC 6031.

The product of esterification with acetic acid, DIMETHICONE COPOLYOL ACETATE (for example, Belsil<sup>®</sup> DMC 6032, 6033, and 6035, Wacker), and DIMETHICONE COPOLYOL BUTYL ETHER (for example, KF352A, Shin Etsu) can also be used as emulsifiers in accordance with the present invention.

As has also already been stated for the coating materials and the substances to be coated, the emulsifiers can be used over a widely varying range. Emulsifiers of the specified type usually account for 1-25 wt.%, preferably 2-20 wt.%, and especially 5-10 wt.% of the combined weight of the coating materials and active substances. Particulate final rinses or enzyme particles preferably introduced into the cavity or cavities in accordance with the present invention additionally contain emulsifiers that are members of the group of fatty alcohols, fatty acids, polyglycerol esters, and/or polyoxyalkylene siloxanes in amounts of 0.1-5 wt.%, preferably 0.2-3.5 wt.%, more preferably 0.5-2 wt.%, and most preferably 0.75-1.25 wt.%, based on the weight of the particles.

Regardless of the composition of the particles that serve as the filling of the hollow space in a preferred embodiment of the present invention, they can be fixed in the tablet. This is necessary especially when the cavity to be filled is not sealed by (an additional) part (b).

This fixation can be accomplished by applying coating layers or spraying solutions of

binders, but it is also possible to effect surface softening of particles that already contain binder materials by heating the particles, which brings about adhesion to the tablet similar to sintering. Naturally, it is also possible to apply adhesion promoters to the surfaces of the hollow space(s) before the hollow space(s) are filled with additional active substance or active substance preparations. Suitable methods in which the hollow space is filled with a mixture of adhesion promoter(s) and active substance(s) are preferred.

The coating layer optionally applied to the filling introduced into the cavity can be applied to and adhesively bonded with the surface of the hollow space filling, which can be accomplished, for example, by adhesion, partial fusion, or chemical reaction.

Of course, the coating layer can also be a laminate of several differently composed coating materials. The use of different compositions for individual coating layers can cause the filling of the cavity to be released at certain times in the wash cycle.

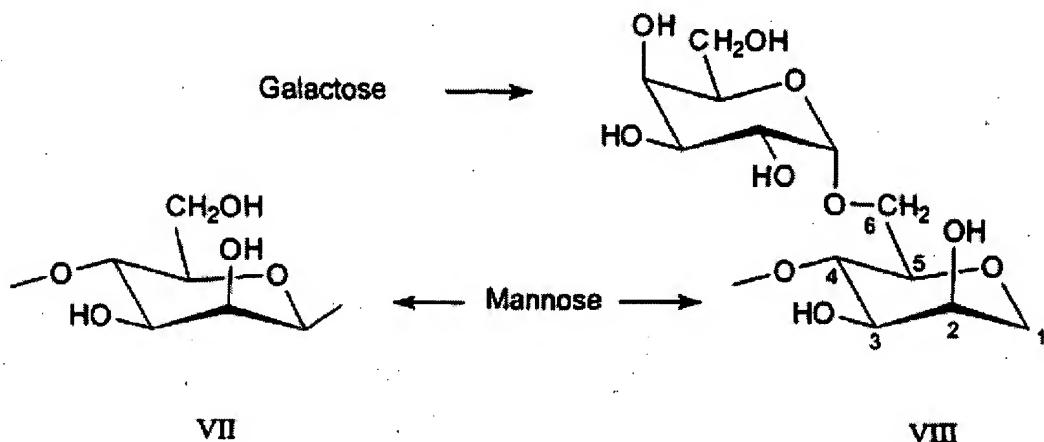
Preferred coating materials are polymers known from the state of the art. In particular, preferred detergent tablets are those in which the coating layer consists of a polymer with a molecular weight of 5,000-500,000 daltons, preferably 7,500-250,000 daltons, and especially 10,000-100,000 daltons. In view of the media into which detergents are ordinarily introduced, detergent tablets in which the coating layer consists of a water-soluble polymer are especially preferred.

Preferred polymers of this type can be of synthetic or natural origin. If natural or semi-natural polymers are used as coating materials, then preferred detergent tablets are those in which the coating material has been selected from among one or more substances in the group carrageenan, guar gum, pectin, xanthan gum, cellulose and its derivatives, starch and its derivatives, and gelatin.

Carrageenan, whose name is derived from the Irish coastal town of Carragheen, is an extract of North Atlantic red algae belonging to the subclass Florideae and has a structure similar to that of agar. Carrageenan, which is obtained from the hot water extract of the algae, is a colorless to sandy powder with molecular weights of 100,000-800,000 and a sulfate content of ca. 25 wt.%. It is freely soluble in warm water. Carrageenan consists of three major components: The gel-forming f-fraction consists of D-galactose-4-sulfate and 3,6-anhydro- $\alpha$ -D-galactose, which are alternately glycosidically linked in the 1,3- and 1,4-position (agar, on the other hand, contains 3,6-anhydro- $\alpha$ -L-galactose). The nongelling 1-fraction is composed of 1,4-glycosidically linked D-galactose-2-sulfate and 1,4-linked D-galactose-2,6-disulfate groups and is readily soluble in cold water. i-Carrageenan, which is composed of D-galactose-4-sulfate with 1,3-linkage and 3,6-anhydro- $\alpha$ -D-galactose-2-sulfate with 1,4-linkage is both water-soluble and gel-forming. Other types of carrageenan are also designated by Greek letters:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $\xi$ ,  $\pi$ ,  $\omega$ ,  $\chi$ . The type of cations present (K, NH<sub>4</sub>, Na, Mg, Ca) also affects the solubility of the carrageenans. Semisynthetic products that contain only one type of ion and can also be used as coating materials in accordance with the present invention are also known as carrag(h)eenates.

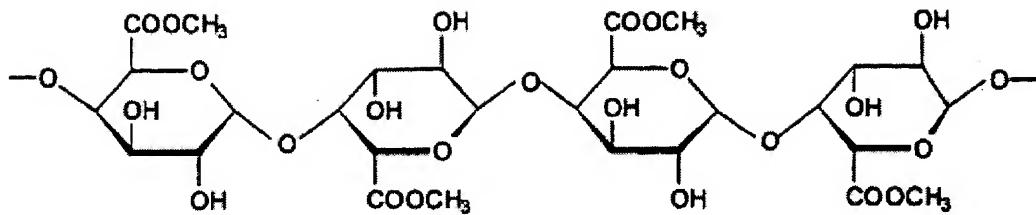
Guar, which is also known as guar flour, can also be used as a coating material in accordance with the present invention. It is a grayish white powder and is obtained by grinding the endosperms of guar beans, which belong to the family Leguminosae and were originally endemic in India and Pakistan but are now cultivated in other countries as well, e.g., in the southern USA. The principal component of guar is guaran (guar gum, gum cyamopsis), which accounts for up to ca. 85 wt.% of the dry matter). Secondary components are proteins, lipids and cellulose. Guaran itself is a polygalactomannan, i.e., a polysaccharide, whose linear chain consists of unsubstituted mannose units (see formula VII) and mannose units with (1  $\rightarrow$  4)- $\beta$ -D-

linkage substituted in the C6 position with a galactose group (see formula VIII).



The ratio of VII:VIII is ca. 2:1; contrary to earlier assumptions, the VIII units are not strictly alternating, but rather are arranged in pairs or triplets in the polygalactomannan molecule. Values given for the molecular weight of guaran vary significantly from about  $2.2 \cdot 10^5$  to  $2.2 \cdot 10^6$  g/mole, depending on the degree of purity of the polysaccharide (the high value was determined in a highly purified product), and correspond to ca. 1,350-13,500 sugar units per macromolecule. Guaran is insoluble in most organic solvents.

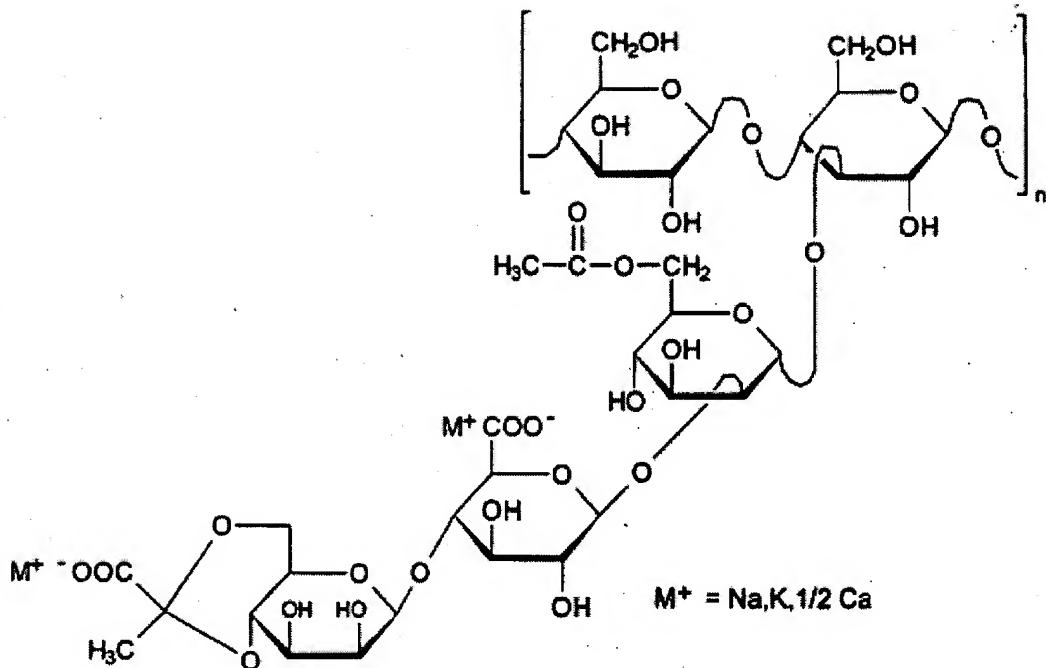
Pectins, which can also be used as coating materials, are high-molecular-weight glycosidic plant substances that occur widely in fruits, roots, and leaves. Pectins consist essentially of chains of 1,4- $\alpha$ -glycoside-linked galacturonic acid units, whose carboxyl groups are about 20-80% esterified with methanol. Pectins with a high degree of esterification (> 50%) are distinguished from pectins with a low degree of esterification (< 50%). Pectins have a folded-sheet structure and are thus intermediate between starch and cellulose molecules. Their macromolecules also contain small amounts of glucose, galactose, xylose, and arabinose and have weakly acidic properties.



Fruit pectin contains 95% galacturonic acid, and beet pectin contains up to 85% galacturonic acid. The molecular weights of the various pectins vary from 10,000 to 500,000. Their structural properties are also strongly dependent on the degree of polymerization; for example, fruit pectins form asbestos-like fibers in the dry state, whereas flax pectins form fine, granular powders.

Pectins are obtained by extraction with dilute acids, primarily from the inner parts of citrus fruit rinds, residual fruit solids or even sugarbeet chips.

Xanthan gum can also be used as a coating material in accordance with the invention. Xanthan gum is a microbial anionic heteropolysaccharide produced by *Xanthomonas campestris* and a number of other species under aerobic conditions. It has a molecular weight of 2-15 million daltons. Xanthan gum consists of a chain with  $\beta$ -1,4-linked glucose (cellulose) with side chains. The structure of the subgroups consists of glucose, mannose, glucuronic acid, acetate, and pyruvate. The number of pyruvate units determines the viscosity of the xanthan gum. Xanthan gum can be described by the following formula:



Grundeinheit von Xanthan = basic unit of xanthan gum

The celluloses and their derivatives are also suitable coating materials. Pure cellulose has the formal empirical composition  $(C_6H_{10}O_5)_n$  and, formally considered, is a  $\beta$ -1,4-polyacetal of cellobiose, which in turn is composed of two molecules of glucose. Suitable celluloses consist of ca, 500-5,000 glucose units and thus have average molecular weights of 50,000-500,000. Cellulose-based coating materials that can be used in accordance with the present invention also include cellulose derivatives obtained from cellulose by polymer-analogous reactions. Chemically modified celluloses of this type include, for example, products of esterifications or etherifications in which hydroxyl hydrogens have been substituted. However, celluloses in which the hydroxyl groups have been replaced by functional groups that are not linked by an oxygen atom can also be used as cellulose derivatives. The group of cellulose derivatives includes, for example, alkali celluloses, carboxymethyl cellulose (CMC), cellulose esters, and ethers, and aminocelluloses.

In addition to cellulose and cellulose derivatives, (modified) dextrans, starch and starch

derivatives can also be used as coating materials.

Dextrins are suitable as nonionic organic coating materials, for example, oligomers and polymers of carbohydrates, which can be obtained by partial hydrolysis of starches. The hydrolysis can be carried out by customary methods, for example, by acid-catalyzed or enzyme-catalyzed processes. The hydrolysis products preferably have average molecular weights in the range of 400 to 500,000 g/mole. In this regard, a preferred polysaccharide is one with a dextrose equivalent (DE) of 0.5-40, and especially 2-30. DE is a commonly used measure of the reducing effect of a polysaccharide relative to dextrose, which has a DE of 100. It is possible to use both maltodextrins with a DE of 3-20 and dried glucose syrups with a DE of 20-37, as well as so-called yellow dextrins and white dextrins with higher molecular weights in the range of 2,000 to 30,000 g/mole.

The oxidized derivatives of dextrins of this type are their reaction products with oxidizing agents which are capable of oxidizing at least one alcohol group of the saccharide ring to the carboxylic acid group. A product oxidized at C<sub>6</sub> of the saccharide ring can be especially advantageous.

Starch can also be used as a coating material for the detergent tablets of the invention. Starch is a homoglycan with  $\alpha$ -glycosidic linkage of the glucose units. Starch is composed of two components with different molecular weights: ca. 20-30% of straight-chain amylose (molecular weight ca. 50,000-150,000) and 70-80% of branched-chain amylopectin (molecular weight ca. 300,000-2,000,000). It also contains small amounts of lipids, phosphoric acid, and cations. While the amylose forms long, helical, intertwined chains with about 300-1,200 glucose molecules due to the linkage in the 1,4-position, the amylopectin chain branches after an average of 25 glucose units by 1,6-linkage to form a highly branched structure with about 1,500-12,000

molecules of glucose. Besides pure starch, starch derivatives obtained from starch by polymer-analogous reactions are also suitable for use as coating materials in accordance with the present invention. Chemically modified starches of this type include, for example, products of esterifications or etherifications in which hydroxyl hydrogens have been substituted. However, starches in which the hydroxyl groups have been replaced by functional groups that are not linked by an oxygen atom can also be used as starch derivatives. The group of starch derivatives includes, for example, alkali starches, carboxymethyl starch (CMS), starch esters, and ethers, and amino starches.

Among proteins and modified proteins, gelatin has a prominent position as a coating material. Gelatin is a polypeptide (molecular weight: ca. 15,000 to > 250,000 g/mole) that is obtained chiefly by hydrolysis of the collagen present in the skin and bones of animals under acid or alkaline conditions. The amino acid composition of gelatin largely corresponds to that of the collagen from which it was obtained and varies as a function of this origin. The use of gelatin as a water-soluble coating material is extremely widespread, especially in pharmacy in the form of hard and soft gelatin capsules.

Other polymers that can be used as coating materials are synthetic polymers, which are preferably swellable and/or soluble in water. Synthetic polymers of this type can be "tailored" to the desired coating permeability during storage and dissolution of the coating at the time of use. Especially preferred detergent tablets in accordance with the invention are characterized by the fact that the coating material comprises a polymer or polymer mixture, such that the polymer or at least 50 wt.% of the polymer mixture is selected from the following:

- (a) water-soluble nonionic polymers selected from the group comprising
  - (a1) polyvinyl pyrrolidone;

- (a2) vinyl pyrrolidone/vinyl ester copolymers; and
- (a3) cellulose ethers;
- (b) water-soluble amphoteric polymers selected from the group comprising
  - (b1) alkyl acrylamide/acrylic acid copolymers;
  - (b2) alkyl acrylamide/methacrylic acid copolymers;
  - (b3) alkyl acrylamide/methyl methacrylic acid copolymers;
  - (b4) alkyl acrylamide/acrylic acid/alkylaminoalkyl (meth)acrylic acid copolymers;
  - (b5) alkyl acrylamide/methacrylic acid/alkylaminoalkyl (meth)acrylic acid copolymers;
  - (b6) alkyl acrylamide/methyl methacrylic acid/alkylaminoalkyl (meth)-acrylic acid copolymers;
  - (b7) alkyl acrylamide/alkyl methacrylate/alkylaminoethyl methacrylate/alkyl methacrylate copolymers; and
  - (b8) copolymers of
    - (b8i) unsaturated carboxylic acids;
    - (b8ii) cationically derivatized unsaturated carboxylic acids; and
    - (b8iii) possibly other ionic or nonionic monomers;
- (c) water-soluble zwitterionic polymers selected from the group comprising
  - (c1) acrylamidoalkyl trialkylammonium chloride/acrylic acid copolymers and their alkali-metal and ammonium salts;
  - (c2) acrylamidoalkyl trialkylammonium chloride/methacrylic acid copolymers and their alkali-metal and ammonium salts; and

- (c3) methacryloyl ethyl betaine/methacrylate copolymers;
- (d) water-soluble anionic polymers selected from the group comprising
  - (d1) vinyl acetate/crotonic acid copolymers;
  - (d2) vinyl pyrrolidone/vinyl acrylate copolymers;
  - (d3) acrylic acid/ethyl acrylate/N-tert-butyl acrylamide terpolymers;
  - (d4) graft copolymers of vinyl esters, esters of acrylic acid or methacrylic acid alone or in mixture, copolymerized with crotonic acid, acrylic acid or methacrylic acid with polyalkylene oxides and/or polyalkylene glycols;
  - (d5) grafted and crosslinked copolymers from the copolymerization of
    - (d5i) at least one monomer of the nonionic type;
    - (d5ii) at least one monomer of the ionic type;
    - (d5iii) polyethylene glycol; and
    - (d5iv) a crosslinking agent;
  - (d6) copolymers obtained by copolymerization of at least one monomer of each of the following three groups:
    - (d6i) esters of unsaturated alcohols and short-chain saturated carboxylic acids and/or esters of short-chain saturated alcohols and unsaturated carboxylic acids;
    - (d6ii) unsaturated carboxylic acids; and
    - (d6iii) esters of long-chain carboxylic acids and unsaturated alcohols and/or esters of the carboxylic acids of group d6ii) with saturated or unsaturated, straight-chain or branched C<sub>8-18</sub> alcohols;
  - (d7) terpolymers of crotonic acid, vinyl acetate and an allyl or methallyl ester;

(d8) tetrapolymers and pentapolymers of:

- (d8i) crotonic acid or allyloxyacetic acid;
- (d8ii) vinyl acetate or vinyl propionate;
- (d8iii) branched allyl or methallyl esters; and
- (d8iv) vinyl ethers, vinyl esters or straight-chain allyl or methallyl esters;

(d9) crotonic acid copolymers with one or more monomers from the group comprising ethylene, vinylbenzene, vinylmethyl ether, acrylamide, and their water-soluble salts; and

(d10) terpolymers of vinyl acetate, crotonic acid and vinyl esters of a saturated aliphatic monocarboxylic acid branched in the  $\alpha$ -position; or

(e) water-soluble cationic polymers selected from the group comprising

- (e1) quaternized cellulose derivatives;
- (e2) polysiloxanes containing quaternary groups;
- (e3) cationic guar derivatives;
- (e4) polymeric dimethyl diallylammonium salts and their copolymers with esters and amides of acrylic acid and methacrylic acid;
- (e5) copolymers of vinyl pyrrolidone with quaternized derivatives of dialkylaminoacrylate and dialkylaminomethacrylate;
- (e6) vinyl pyrrolidone/methoimidazolinium chloride copolymers;
- (e7) quaternized polyvinyl alcohol; and
- (e8) polymers known by the INCI names of polyquaternium 2, polyquaternium 17, polyquaternium 18, and polyquaternium 27.

Water-soluble polymers in accordance with the invention are polymers that are soluble in

water at room temperature to the extent of more than 2.5 wt.%.

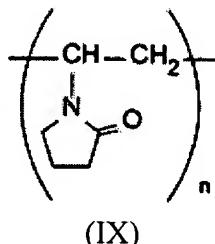
In this regard, the coatings of the detergent tablets of the invention can be produced from individual polymers of the groups of polymers specified above, but it is also possible to use mixtures or multilayer structures of the polymers. The polymers are described in greater detail below.

Preferred water-soluble polymers in accordance with the invention are nonionic.

Examples of suitable nonionic polymers are the following:

-- Polyvinyl pyrrolidones, for example, those sold under the trade name Luviskol® (BASF). Polyvinyl pyrrolidones are preferred nonionic polymers in accordance with the invention.

Polyvinyl pyrrolidones [poly(1-vinyl-2-pyrrolidones)], abbreviated PVP, are polymers of general formula (IX)

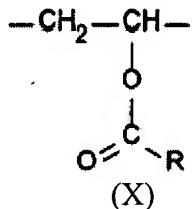


which are prepared by free-radical polymerization of 1-vinyl pyrrolidone by processes of solution or suspension polymerization with the use of free-radical initiators (peroxides, azo compounds). The ionic polymerization of the monomer yields only products having low molecular weights. Commercial polyvinyl pyrrolidones have molecular weights in the range of ca. 2,500-750,000 g/mole, which are characterized by stating the K-values and, depending on the K-value, have glass transition temperatures of 130-175°C. They are supplied as white, hygroscopic powders or as aqueous solutions. Polyvinyl pyrrolidones are readily soluble in water and many organic solvents (alcohols, ketones, glacial acetic acid, chlorinated

hydrocarbons, phenols, etc.).

-- Vinyl pyrrolidone/vinyl ester copolymers, for example, those sold under the trade name Luviskol® (BASF). The vinyl pyrrolidone/vinyl acetate copolymers Luviskol® VA 64 and Luviskol® VA 73 are especially preferred nonionic polymers.

The vinyl ester polymers are prepared from vinyl esters and feature the grouping of formula (X)

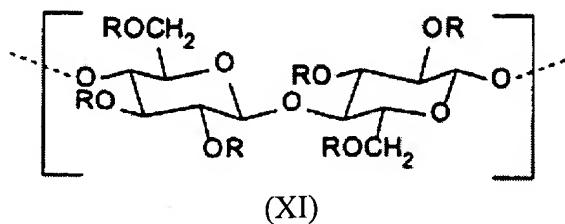


as the characteristic basic structural unit of the macromolecules. Of these, the vinyl acetate polymers ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) have the greatest industrial importance, with polyvinyl acetates by far the most important representatives.

The vinyl esters are polymerized by various processes that involve free-radical polymerization (solution polymerization, suspension polymerization, emulsion polymerization, and bulk polymerization). Copolymers of vinyl acetate with vinyl pyrrolidone contain monomer units of formulas (IX) and (X).

-- Cellulose ethers, such as hydroxypropyl cellulose, hydroxyethyl cellulose and methylhydroxypropylcellulose, for example, those sold under the trade names Culminal® and Benecel® (AQUALON).

Cellulose ethers may be described by general formula (XI)

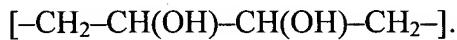


in which R stands for H or an alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, or alkylaryl radical. In preferred products, at least one R in formula (XI) is  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  or  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Cellulose ethers are produced industrially by etherification of alkali cellulose (e.g., with ethylene oxide). Cellulose ethers are characterized by the average degree of substitution, DS, and/or by the molar degree of substitution, MS, which indicate how many hydroxyl groups of an anhydroglucosidic unit of cellulose have reacted with the etherifying reagent or how many moles of the etherifying reagent have been added, on average, to one anhydroglucosidic unit. Hydroxyethyl celluloses are water-soluble above a DS of ca. 0.6 or an MS of ca. 1. Commercial hydroxyethyl and hydroxypropyl celluloses have degrees of substitution in the range of 0.85-1.35 (DS) and 1.5-3 (MS). Hydroxyethyl and hydroxypropyl celluloses are sold as yellowish white, odorless and tasteless powders with highly variable degrees of polymerization. Hydroxyethyl and hydroxypropyl celluloses are soluble in cold and hot water and in some (water-containing) organic solvents but insoluble in most (anhydrous) organic solvents; their aqueous solutions are relatively insensitive to changes in pH or to addition of electrolyte.

Polyvinyl alcohols (abbreviated PVAL) are polymers of the following general structure:



which also contain small amounts of structural units of the following type:



Since the corresponding monomer, vinyl alcohol, is not stable in free form, polyvinyl alcohols are obtained via polymer-analogous reactions by hydrolysis. However, they are also produced, especially industrially, by alkali-catalyzed transesterification of polyvinyl acetates with alcohols (preferably methanol). PVALs that contain a predetermined residual content of acetate groups are also accessible by these industrial processes.

Commercial PVALs (e.g. Mowiol® products from Hoechst) are available as white-yellowish powders or granules with degrees of polymerization in the range of ca. 500 to 2,500 (corresponding to molecular weights of about 20,000-100,000 g/mole) and have varying degrees of hydrolysis of 98-99 mole% or 87-89 mole%. They are thus partially saponified polyvinyl acetates with a residual content of acetyl groups of ca. 1-2 or 11-13 mole%.

The solubility in water of PVAL can be lowered by aftertreatment with aldehydes (acetalation), by complexing with Ni or Cu salts, or by treatment with dichromates, boric acid or borax, and can be systematically adjusted to desired values in this way.

Other suitable polymers in accordance with the invention are water-soluble amphopolymers. The general term amphopolymers comprises amphoteric polymers, i.e., polymers whose molecules contain both free amino groups and free -COOH groups or SO<sub>3</sub>H groups and which are capable of forming inner salts; zwitterionic polymers whose molecules contain quaternary ammonium groups and -COO<sup>-</sup> or -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> groups; as well as polymers that contain -COOH or SO<sub>3</sub>H groups and quaternary ammonium groups. An example of an amphopolymer that can be used in accordance with the invention is the acrylic resin sold under the trade name Amphomer®, which is a copolymer of tert-butylaminoethyl methacrylate, N-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)acrylamide, and two or more monomers from the group comprising acrylic acid, methacrylic acid and their simple esters. Other preferred amphopolymers consist of unsaturated carboxylic acids (e.g., acrylic and methacrylic acid), cationically derivatized unsaturated carboxylic acids, (e.g., acrylamidopropyltrimethylammonium chloride), and possibly other ionic or nonionic monomers, as described, for example, in German Offenlegungsschrift [Early Disclosure -- Tr. Ed.] 39 29 973 and the prior-art documents cited therein. Terpolymers of acrylic acid, methyl acrylate and methacrylamidopropyltrimonium chloride, e.g., the product

sold under the trade name Merquat® 2001 N, are especially preferred amphopolymers in accordance with the invention. Examples of other suitable amphoteric polymers are the octyl acrylamide/methyl methacrylate/tert-butylaminoethyl methacrylate/2-hydroxypropyl methacrylate copolymers sold under the trade names Amphomer® and Amphomer® LV-71 (DELFT NATIONAL).

Examples of suitable zwitterionic polymers are the polymers disclosed in German Patent Applications DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369, and DE 37 08 451.

Acrylamidopropyltrimethylammonium chloride/acrylic acid or methacrylic acid copolymers and their alkali-metal salts and ammonium salts are preferred zwitterionic polymers. Other suitable zwitterionic polymers are methacroylethyl betaine/methacrylate copolymers, which are commercially available under the trade name Amersette® (AMERCHOL).

Anionic polymers that are suitable in accordance with the invention include:

-- Vinyl acetate/crotonic acid copolymers, for example, those sold under the trade names Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) and Gafset® (GAF).

In addition to monomer units of the above formula (X), these polymers also have monomer units of general formula (XI) [N.B.: *They already gave a different formula XI, which appears at the top of p. 39 -- Tr. Ed.*]:



-- Vinyl pyrrolidone/vinyl acrylate copolymers, for example, those sold under the trade name Luviflex® (BASF). A preferred polymer is the vinyl pyrrolidone/acrylate terpolymer available under the trade name Luviflex® VBM-35 (BASF).

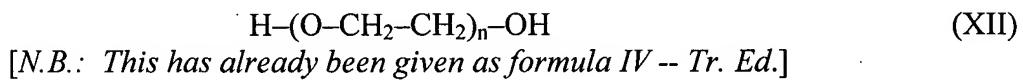
-- Acrylic acid/ethyl acrylate/N-tert-butylacrylamide terpolymers, which are sold, for example, under the trade name Ultrahold® strong (BASF).

-- Graft copolymers of vinyl esters or esters of acrylic acid or methacrylic acid alone or in mixture, copolymerized with crotonic acid, acrylic acid or methacrylic acid, on polyalkylene oxides and/or polyalkylene glycols.

These types of graft copolymers of vinyl esters or esters of acrylic acid or methacrylic acid alone or in mixture with other copolymerizable compounds on polyalkylene glycols are produced by melt polymerization in homogeneous phase by stirring the polyalkylene glycols into the monomers of the vinyl esters or esters of acrylic acid or methacrylic acid in the presence of free-radical initiators.

Examples of vinyl esters that have been found to be suitable are vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate and vinyl benzoate. Examples of esters of acrylic acid or methacrylic acid that have been found to be suitable are those that can be obtained with low-molecular-weight aliphatic alcohols, i.e., especially ethanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-methyl-1-propanol, 2-methyl-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2,2-dimethyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol, 3-methyl-2-butanol, 2-methyl-2-butanol, 2-methyl-1-butanol, and 1-hexanol.

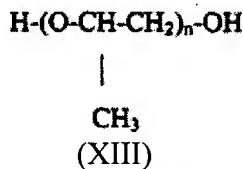
Suitable polyalkylene glycols include especially polyethylene glycols and polypropylene glycols. Polymers of ethylene glycol, which satisfy general formula XII:



in which n can assume values between 1 (ethylene glycol) and several thousand. There are various nomenclatures for polyethylene glycols, which can lead to confusion. In common industrial usage, the designation PEG is followed by the average molecular weight, so that "PEG 200" denotes a polyethylene glycol with a relative molecular weight of ca. 190 to ca. 210. Cosmetics ingredients are denoted with a different nomenclature, in which the abbreviation PEG

is followed by a hyphen and a number that corresponds to the number n in formula V [sic; *They intended either formula IV or formula XII -- Tr. Ed.*]. Suitable polyethylenes in this nomenclature (known as the INCI nomenclature, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) are PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14, and PEG-16. Polyethylene glycols are available commercially, for example, under the trade names Carbowax® PEG 200 (Union Carbide), Emkapol® 200 (ICI Americas), Lipoxol® 200 MED (HULS America), Polyglycol® E-200 (Dow Chemical), Alkapol® PEG 300 (Rhône-Poulenc), Lutrol® E300 (BASF), and the corresponding trade names with higher numbers.

Polypropylene glycols (abbreviation PPG) are polymers of propylene glycol which satisfy general formula XIII



[N.B.: *This has already been given as formula III -- Tr. Ed.*]

in which n can assume values between 1 (propylene glycol) and several thousand. Industrially important members of this group include especially di-, tri-, and tetrapropylene glycol, i.e., the members with n = 2, 3, and 4 in formula XIII.

In particular, it is possible to use the vinyl acetate copolymers grafted onto polyethylene glycols and the polymers of vinyl acetate and crotonic acid grafted onto polyethylene glycols.

-- Grafted and crosslinked copolymers from the copolymerization of the following:

- (i) at least one monomer of the nonionic type;
- (ii) at least one monomer of the ionic type;
- (iii) polyethylene glycol; and

(iv) a crosslinking agent.

The polyethylene glycol that is used has a molecular weight of 200 to several million and is preferably 300-30,000.

The nonionic monomers may be of very different types and include the following preferred monomers: vinyl acetate, vinyl stearate, vinyl laurate, vinyl propionate, allyl stearate, allyl laurate, diethyl maleate, allyl acetate, methyl methacrylate, cetyl vinyl ether, stearyl vinyl ether, and 1-hexene.

The nonionic monomers may also be of very different types, and the presence of the following monomers in the graft copolymers is especially preferred: crotonic acid, allyloxyacetic acid, vinylacetic acid, maleic acid, acrylic acid, and methacrylic acid.

Preferred crosslinking agents are ethylene glycol dimethacrylate, diallyl phthalate, o-, m-, and p-divinylbenzene, tetraallyloxyethane, and polyallylsaccharoses with 2-5 allyl groups per molecule of saccharin.

The above-described grafted and crosslinked copolymers preferably consist of:

(i) 5-85 wt.% of at least one monomer of the nonionic type;  
(ii) 3-80 wt.% of at least one monomer of the ionic type;  
(iii) 2-50 wt.%, preferably 5-30 wt.%, of polyethylene glycol; and  
(iv) 0.1-8 wt.% of a crosslinking agent, the percentage of which depends on the proportions of the overall weights of (i), (ii), and (iii).

-- Copolymers obtained by copolymerization of at least one monomer from each of the following three groups:

(i) esters of unsaturated alcohols and short-chain saturated carboxylic acids and/or esters of short-chain saturated alcohols and unsaturated carboxylic acids;

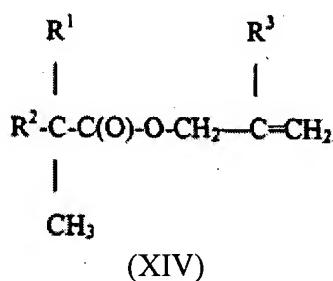
- (ii) unsaturated carboxylic acids;
- (iii) esters of long-chain carboxylic acids and unsaturated alcohols and/or esters of the carboxylic acids of group (ii) with saturated or unsaturated, straight-chain or branched C<sub>8-18</sub> alcohols.

Short-chain carboxylic acids and alcohols are understood to mean those with 1-8 carbon atoms, in which the carbon chains of these compounds can be interrupted, if desired, by divalent hetero groups, such as -O-, -NH-, and -S-.

-- Terpolymers of crotonic acid, vinyl acetate, and an allyl or methallyl ester:

These terpolymers contain monomer units of general formulas (II) and (IV) [*We don't know what formulas these guys are talking about anymore. Formula II refers to polyhydroxy fatty acid amides, and formula IV refers to polyethylene glycol, neither of which applies here. We suspect they mean formula X, which appears on p. 38, and the second formula XI, which appears on p. 40 (not the first formula XI for cellulose ethers that appears on p. 39) -- Tr. Ed.*]

(see above) and monomer units of one or more allyl or methallyl esters of the formula XIV:



in which R<sup>3</sup> is -H or -CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> is -CH<sub>3</sub> or -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and R<sup>1</sup> is -CH<sub>3</sub> or a saturated, straight-chain or branched C<sub>1-6</sub> alkyl radical, and the sum of the carbon atoms in the radicals R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> is preferably 7, 6, 5, 4, 3, or 2.

The aforesaid terpolymers preferably result from the copolymerization of 7-12 wt.% of crotonic acid, 65-86 wt.%, preferably 71-83 wt.%, of vinyl acetate, and 8-20 wt.%, preferably

10-17 wt.%, of allyl or methallyl esters of formula IX [*Formula IX, which appears on p. 38, is the formula for polyvinyl pyrrolidone. The formula for allyl or methallyl esters is formula XIV -- Tr. Ed.*].

-- Tetra- and pentapolymers of

(i) crotonic acid or allyloxyacetic acid;

(ii) vinyl acetate or vinyl propionate;

(iii) branched allyl or methallyl esters;

(iv) vinyl ethers, vinyl esters, or straight-chain allyl or methallyl esters.

-- Crotonic acid copolymers with one or more monomers from the group comprising ethylene, vinylbenzene, vinyl methyl ether, acrylamide, and their water-soluble salts.

-- Terpolymers of vinyl acetate, crotonic acid, and vinyl esters of a saturated aliphatic  $\alpha$ -branched monocarboxylic acid.

Anionic polymers that are suitable for use as coating materials include especially polycarboxylates/polycarboxylic acids, polymeric polycarboxylates, polyaspartic acid, polyacetals, and dextrans, which are described below.

Suitable organic coating materials include, for example, polycarboxylic acids, which can be used in the form of their sodium salts or in free form. Examples of polymeric polycarboxylates are the alkali-metal salts of polyacrylic acid or polymethacrylic acid, for example, those with a relative molecular weight of 500-70,000 g/mole.

In the context of the present document, the molecular weights specified for polymeric polycarboxylates are weight-average molecular weights,  $M_w$ , of the corresponding acid form, which were determined basically by gel permeation chromatography (GPC) with the use of a UV

detector. The measurement was made against an external polyacrylic acid standard, which provides realistic molecular-weight values due to its structural similarity to the tested polymers. These figures differ markedly from the molecular-weight values obtained with the use of polystyrenesulfonic acids as the standard. The molecular weights measured against polystyrenesulfonic acids are generally much higher than the molecular weights reported in this document.

Suitable polymers are especially polyacrylates, which preferably have a molecular weight of 2,000-20,000 g/mole. Due to their superior solubility, preferred members of this group are short-chain polyacrylates with molecular weights of 2,000-10,000 g/mole, and preferably 3,000-5,000 g/mole.

Copolymeric polycarboxylates are also suitable, especially those of acrylic acid with methacrylic acid and of acrylic acid or methacrylic acid with maleic acid. Copolymers which have been found to be especially suitable are those of acrylic acid with maleic acid that contain 50-90 wt.% acrylic acid and 50-10 wt.% maleic acid. Their relative molecular weight, based on free acids, is generally 2,000-70,000 g/mole, preferably 20,000-50,000 g/mole, and especially 30,000-40,000 g/mole.

To improve their solubility in water, the polymers may also contain allylsulfonic acids as monomers, such as allyloxybenzenesulfonic acid and methallylsulfonic acid.

Special preference as coating materials is also given to biodegradable polymers that contain more than two different monomer units, for example, those whose monomers comprise salts of acrylic acid and maleic acid and vinyl alcohol or vinyl alcohol derivatives, or those whose monomers comprise salts of acrylic acid and 2-alkylallylsulfonic acid and sugar derivatives.

Other preferred copolymers are those described in German Patent Applications DE 43 03 320 A and DE 44 17 734 A, whose monomers are preferably acrolein and acrylic acid/acrylic acid salts, and acrolein and vinyl acetate, respectively.

Other preferred coating materials that might be mentioned are polymeric aminodicarboxylic acids, their salts or their precursors. Polyaspartic acids or their salts and derivatives are especially preferred.

Other suitable coating materials are polyacetals that can be obtained by reacting dialdehydes with polyol carboxylic acids with 5-7 C atoms and at least 3 hydroxyl groups. Preferred polyacetals are obtained from such dialdehydes as glyoxal, glutaraldehyde, terephthalaldehyde, or mixtures thereof and such polyol carboxylic acids as gluconic acid and/or glucoheptonic acid.

Other polymers whose use as coating materials is preferred are cationic polymers. Among the cationic polymers, permanently cationic polymers are preferred. In the context of the present invention, the term "permanently cationic" denotes polymers which, regardless of the pH of the composition (i.e., the composition of both the coating and rest of the detergent tablet), have a cationic group. These are generally polymers that contain a quaternary nitrogen atom, for example, in the form of an ammonium group.

Examples of preferred cationic polymers are the following:

- quaternized cellulose derivatives, such as those that are commercially available under the trade names Celquat® and Polymer JR®. The compounds Celquat® H 100, Celquat® L 200, and Polymer JR® 400 are preferred quaternized cellulose derivatives;
- polysiloxanes with quaternary groups, such as the commercially available products Q2-7224 (manufacturer: Dow Corning; a stabilized trimethylsilylmodimethicone), Dow Corning®

929 Emulsion (which contains a hydroxyl-amino-modified silicone, also referred to as amodimethicone), SM-2059 (manufacturer: General Electric), SLM-55067 (manufacturer: Wacker), and Abil<sup>®</sup>-Quat 3270 and 3272 (manufacturer: T. Goldschmidt; diquaternary polydimethylsiloxanes, quaternium-80);

-- cationic guar derivatives, especially the products sold under the trade names Cosmedia<sup>®</sup> Guar and Jaguar<sup>®</sup>;

-- polymeric dimethyldiallylammonium salts and their copolymers with esters and amides of acrylic acid and methacrylic acid. Examples of cationic polymers of this type are the commercial products sold under the trade names Merquat<sup>®</sup> 100 [poly(dimethyldiallylammonium chloride)] and Merquat<sup>®</sup> 550 (dimethyldiallylammonium chloride/acrylamide copolymer).

-- copolymers of vinyl pyrrolidone with quaternized derivatives of dialkylamino acrylate and methacrylate, such as copolymers of vinyl pyrrolidone and dimethylamino methacrylate quaternized with diethyl sulfate. Compounds of this type are commercially available under the trade names Gafquat<sup>®</sup> 734 and Gafquat<sup>®</sup> 755.

-- vinyl pyrrolidone/methoimidazolinium chloride copolymers, as sold under the trade name Luviquat<sup>®</sup>.

-- quaternized polyvinyl alcohol  
as well as polymers known under the names

-- polyquaternium 2,  
-- polyquaternium 17,  
-- polyquaternium 18, and  
-- polyquaternium 27,

with quaternary nitrogen atoms in the main polymer chain. These polymers are designated by

the INCI nomenclature; detailed information can be found in the CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, which is expressly incorporated herein by reference.

Preferred cationic polymers in accordance with the invention are quaternized cellulose derivatives and also polymeric dimethyldiallylammonium salts and their copolymers. Cationic cellulose derivatives, especially the commercial product Polymer® JR 400, are especially preferred cationic polymers.

Other preferred coating materials are carboxylic or dicarboxylic acids, preferably those with an even number of carbon atoms. Especially preferred carboxylic or dicarboxylic acids are those with at least 4, preferably at least 6, more preferably at least 8, and most preferably 8-13 carbon atoms. Examples of especially preferred dicarboxylic acids are adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, undecanoic acid, dodecanoic acid, brassyllic acid, and their mixtures. Suitable coating materials also include tetradecanoic acid, pentadecanoic acid and thapsic acid. Preferred carboxylic acids are those with 12-22 carbon atoms, especially those with 18-22 carbon atoms. The use of the disintegration aids described earlier is especially recommended when acid coating layers are used. Customary concentrations of the disintegration aids in the coating layers are 0.1-5 wt.%, based on the coating layer.

Regardless of the chemical composition of the coating layer, preferred detergent tablets of the invention are characterized by the fact that the coating layer, which fixes part (c) in the cavity, has a thickness of 1-150  $\mu\text{m}$ , preferably 2-100  $\mu\text{m}$ , more preferably 5-75  $\mu\text{m}$ , and most preferably 10-50  $\mu\text{m}$ .

The filling [part (c)] of the hollow space can be introduced into the hollow space in liquid, gel-like, pasty, or plastic form. In cases in which the cavity is not sealed by step (d) of the

method of the invention, but rather the filling of the hollow space has an external surface, it is preferred for part (c) to harden after it has been introduced into the cavity. Besides the cooling of highly viscous melts into hard particles, other hardening mechanisms can also be used. Thus, it is also possible, in accordance with the invention, to use suspensions or emulsions of active substances in hardenable matrices for step (c), and to carry out the hardening, for example, by irradiation (UV light, gamma rays, microwaves) or chemical reactions (use of curing agents, oxidation, reduction, polymerization, condensation polymerization, addition polymerization, etc.).

If a melt that solidifies by temperature reduction is used as the filling of the hollow space, it is converted to its fluid state by heating a composition of active substance(s) and optional carrier substances and fusible matrix substances. This melt is then poured into the hollow space and allowed to cool and solidify. The coating materials described in detail above are suitable as fusible substances, especially paraffins, polyethylene and polypropylene glycols, waxes, and their mixtures.

The optional filling of the hollow space and the insertion of the shaped core (b) into the conical cavity of the base tablet (a) are followed in certain cases (see above) by step (d) of the method of the invention, which consists of an optional final treatment of the tablet. The tablets produced in accordance with the invention can be provided with a complete or partial coating, as described above. Methods in which the final treatment in step (d) consists in the application of a coating layer on the entire tablet are preferred in accordance with the invention. The coating materials that can be used for this purpose have already been described in detail. *[Actually, the coating materials that can be used for this purpose have not been described at all. The coating materials that were described in detail were in fact coating materials for coating the particulate*

*material to be used to fill the hollow space enclosed by parts (a) and (b). We are apparently supposed to guess that the coating materials previously described for that purpose are the same coating materials that would be suitable for this new purpose -- Tr. Ed.]*

After they have been produced, the detergent tablets of the invention can be packaged, and the use of certain packaging systems has been found to be especially effective. Another aspect of the present invention is a combination of a detergent tablet or tablets of the invention and a packaging system that contains the detergent tablet or tablets, which is characterized by the fact that the packaging system has a water vapor transmission rate of 0.1 g/m<sup>2</sup>/day to less than 20 g/m<sup>2</sup>/day when the packaging system is stored at 23°C and an equilibrium relative humidity of 85%.

In accordance with the invention, the packaging system comprising the combination of detergent tablet(s) and packaging system has a water vapor transmission rate of 0.1 g/m<sup>2</sup>/day to less than 20 g/m<sup>2</sup>/day when the packaging system is stored at 23°C and an equilibrium relative humidity of 85%. [Completely redundant; see preceding paragraph -- Tr. Ed.] These temperature and humidity conditions are the test conditions specified in DIN Standard 53122, which allows minimum deviations (23 ± 1°C, 85 ± 2% relative humidity). The water vapor transmission rate of a given packaging system or material may be determined in accordance with further standard methods and is also described, for example, in ASTM Standard E-96-53T ("Test for Measuring Water Vapor Transmission of Materials in Sheet Form") and in TAPPI Standard T464 m-45 ("Water Vapor Permeability of Sheet Materials at High Temperature and Humidity"). The measurement principle of common techniques is based on the water absorption of anhydrous calcium chloride, which is stored in a container in the specified atmosphere. The container is closed at the top with the material to be tested. The water vapor transmission rate (WVTR) can

be calculated by the following equation from the surface area of the container closed with the material to be tested (permeation area), the weight gain of the calcium chloride, and the exposure time:

$$WVTR = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} [g/m^2 / 24h]$$

where A is the area of the material to be tested in  $cm^2$ , x is the increase in weight of the calcium chloride in g, and y is the exposure time in h.

The equilibrium relative humidity, often referred to simply as the "relative humidity", that is used in the measurement of the water vapor transmission rate in accordance with the present invention is 85% at 23°C. The ability of air to hold water vapor increases with increasing temperature up to a maximum water vapor content at a given temperature, the so-called saturation content at the given temperature, and is specified in  $g/m^3$ . For example, 1  $m^3$  of air at 17°C is saturated with 14.4 g of water vapor, and at a temperature of 11°C, saturation is reached with just 10 g of water vapor. The relative humidity is the ratio, expressed as a percentage, of the actual water vapor content to the saturation content at the prevailing temperature. If, for example, air at 17°C contains 12  $g/m^3$  water vapor, then the relative humidity (RH) = (12/14.4) • 100 = 83%. If this air is cooled, then saturation (100% RH) is reached at the so-called dew point (in the present example: 14°C), i.e., on further cooling, a precipitate is formed in the form of condensation (dew). Humidity is quantitatively determined with hygrometers and psychrometers.

The equilibrium relative humidity of 85% at 23°C can be precisely established, for example, in laboratory chambers with humidity control, to  $\pm 2\%$  RH, depending on the type of apparatus. In addition, constant and well-defined relative humidities develop over saturated solutions of certain salts in closed systems at a given temperature. This is the result of the phase

equilibrium between the partial pressure of the water, the saturated solution, and the precipitated solid phase.

Naturally, the combinations of the invention, which comprise the detergent tablets and packaging system, may in turn be packaged in secondary packaging, for example, cardboard boxes or trays, but no further requirements need to be placed on the secondary packaging. Accordingly, secondary packaging is possible but not necessary.

Preferred packaging systems in accordance with the present invention have a water vapor transmission rate of 0.5 g/m<sup>2</sup>/day to less than 15 g/m<sup>2</sup>/day.

Depending on the embodiment of the invention, the packaging system of the invention contains one or more detergent tablets. Therefore, in accordance with the invention, it is preferred either to design a tablet in such a way that it comprises one application unit of the detergent, and to package this tablet individually, or to package the number of tablets that equals one detergent application unit in one packaging unit. In the case of an intended dose of 80 g of detergent, therefore, it is possible, in accordance with the invention, to produce a detergent tablet that weighs 80 g and to package it individually, but it is also possible, in accordance with the invention, to package two detergent tablets each weighing 40 g in one package to arrive at a combination in accordance with the invention. Of course, this principle can be extended, so that, in accordance with the invention, combinations can also comprise three, four, five, or even more detergent tablets in one packaging unit. Naturally, two or more tablets in a package can have different compositions. This makes it possible to achieve spatial separation of certain components from one another, e.g., to avoid stability problems.

The packaging system of the combination of the invention can consist of a very wide variety of materials and may have any desired external form. For cost reasons and for greater

ease of processing, however, preferred packaging systems are those in which the packaging material has a low weight, is easy to process, and is inexpensive. In combinations which are preferred in accordance with the invention, the packaging system consists of a bag or pouch made of a single-layer or laminated paper and/or plastic film.

The detergent tablets may be filled unsorted, i.e. as loose fill, into a pouch made of said materials. However, for esthetic reasons and for the purpose of sorting the combinations into secondary packages, it is preferred to fill the detergent tablets, sorted individually or in groups of two or more, into bags or pouches. The term "flow pack" has become an established term in the industry for individual application units of detergent tablets packed in a bag or pouch. These flow packs optionally may then be packaged (again, preferably sorted) in outer packaging, which underscores the compact supply form of the tablet.

The single-layer or laminated paper or plastic film bags or pouches preferred for use as packaging systems can be designed in a wide variety of ways: for example, as inflated pouches without a center seam or as pouches with a center seam, which are sealed by means of heat (fusion bonding), adhesives, or adhesive tape. Single-layer pouch and bag materials include various well-known papers, which may be impregnated, and plastic films, which may be coextruded. Plastic films that can be used as packaging systems in the context of the present invention are specified, for example, in Hans Domininghaus, "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften" [*Plastics and Their Properties -- Tr. Ed.*], 3rd edition, VDI Verlag, Düsseldorf, 1988, page 193. Figure 111 shown therein also provides information on the water vapor permeability of the materials mentioned.

Especially preferred combinations in accordance with the present invention contain as the packaging system a bag or pouch made of a single-layer or laminated plastic film with a

thickness of 10-200  $\mu\text{m}$ , preferably 20-100  $\mu\text{m}$ , and especially 25-50  $\mu\text{m}$ .

In addition to the above-mentioned films and papers, it is also possible to use wax-coated papers in the form of cardboard as a packaging system for the detergent tablets, but in the context of the present invention, it is preferred if the packaging system does not comprise any cardboard made of wax-coated paper. In accordance with the present invention, the term "packaging system" always denotes the primary packaging of the tablets, i.e., the packaging whose inner surface is in direct contact with the surface of the tablet. No requirements whatsoever are imposed on any optional secondary packaging, which is to say that all customary materials and systems can be used for this purpose.

As has already been mentioned, the detergent tablets of the combination of the invention contain varying amounts of other ingredients of detergent products, depending on their intended use. Regardless of the intended use of the tablets, it is preferred in accordance with the invention for the detergent tablet(s) to have an equilibrium relative humidity of less than 30% at 35°C.

The equilibrium relative humidity of the detergent tablets can be determined by standard methods. The following procedure was selected for the tests conducted by us: a water-impermeable 1-liter vessel with a lid that has a closable opening for the introduction of samples was filled with a total of 300 g of detergent tablets and held at a constant 23°C for 24 h to ensure a uniform temperature of the vessel and substance. The water vapor pressure in the space above the shaped bodies was then determined with a hygrometer (Hygrotest 6100, Testoterm Limited, England). The water vapor pressure was measured every 10 minutes until two consecutive values showed no deviation (equilibrium humidity). The specified hygrometer permits direct display of the recorded values in % relative humidity.

Embodiments of the combination of the invention in which the packaging system is

resealable are also preferred. Combinations in which the packaging system has a microperforation are also advantageous in accordance with the invention.

Another object of the present invention is a method for washing laundry in a household washing machine, which is characterized by the fact that one or more detergent tablets of the invention are placed in the dispensing chamber of the washing machine, and then a wash program is run, in the course of which the tablet or tablets are dissolved.

However, it is not necessary to dispense the tablet or tablets from a dispensing chamber, but rather they can be dropped directly into the drum of the washing machine. In this regard, either a dispensing device, e.g., a dispenser drawer, can be used, or the tablets can be dropped directly into the laundry in the drum of the washing machine without the use of a dispensing device. Therefore, a further object of the present invention is a method for washing laundry in a household washing machine, in which one or more tablets of the invention are placed in the drum of the washing machine with or without the use of a dispensing device, and then a wash program is run, in the course of which the tablet or tablets are dissolved.

As was mentioned earlier, detergent tablets for dishwashing machines can also be produced by the method of the invention. Accordingly, a further object of the present invention is a method for washing dishes in a dishwashing machine, which is characterized by the fact that one or more detergent tablets of the invention are placed in the dispensing chamber of the dishwasher, and then a wash program is run, in the course of which the dispensing chamber opens, and the tablet or tablets are dissolved.

In the method of the invention for washing dishes in a dishwashing machine, it is also unnecessary to use the dispensing chamber, but instead the detergent tablet or tablets of the invention can be placed, for example, in the silverware basket. Naturally, however, here too it is

readily possible to use a dispensing device, for example, a small basket, which is mounted inside the wash chamber. Accordingly, a further object of the present invention is a method for washing dishes in a dishwashing machine, in which one or more detergent tablets of the invention are placed in the wash chamber of the dishwasher with or without the use of a dispensing device, and then a wash program is run, in the course of which the tablet or tablets are dissolved.

## CLAIMS

1. Detergent tablet, which has

(a) a compressed part that has at least one cavity and

(b) another solid part that is at least partially enclosed in the cavity,

characterized by the fact that the cavity in part (a) is conically shaped.

2. Detergent tablet in accordance with Claim 1, characterized by the fact that part (b)

does not completely fill this cavity.

3. Detergent tablet in accordance with Claim 2, characterized by the fact that part (b)

seals the cavity, and the remaining hollow space is thus completely enclosed by parts (a) and (b).

4. Detergent tablets in accordance with Claim 1 or Claim 2, characterized by the fact that the cavity in part (a) has the form of a conical hole that is open at one end.

5. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 4, characterized by the fact that the cavity has a circular cross section.

6. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 5, characterized by the fact that the smallest diameter of the conical cavity in part (a) is at most 3 mm smaller than its largest diameter, preferably at most 2.5 mm smaller than its largest diameter and especially at most 2 mm smaller than its largest diameter.

7. Detergent tablet in accordance with any of Claims 4 to 6, characterized by the fact that the base of the conical recess preferably has one or more elevations and/or depressions that project out of or into its surface.

8. Detergent tablet in accordance with Claim 7, characterized by the fact that the part that can be inserted in the conical recess has a depression/elevation that corresponds to the elevation/depression in part (a).

9. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 8, characterized by the fact that the ratio by weight of part (a) to part(s) (b) is 1:1 to 100:1, preferably 2:1 to 80:1, more preferably 3:1 to 50:1, and most preferably 4:1 to 30:1.

10. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 9, characterized by the fact that the externally visible surface area of part (b) accounts for 1-25%, preferably 2-20%, more preferably 3-15%, and most preferably 4-10% of the total surface area of the filled tablet.

11. Detergent tablet in accordance with any of Claims 2 to 10, characterized by the fact that the ratio by volume of the hollow space formed by parts (a) and (b) to the whole tablet is 1:1 to 50:1, preferably 2:1 to 40:1, more preferably 3:1 to 30:1, and most preferably 4:1 to 20:1.

12. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 11, characterized by the fact that part (b) dissolves faster than part (a).

13. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 11, characterized by the fact that part (b) dissolves more slowly than part (a).

14. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 13, characterized by the fact that the base tablet [part (a)] has a density greater than 1,000 kgdm<sup>-3</sup> [*sic; should be 1,000 gdm<sup>-3</sup>* -- *Tr. Ed.*], preferably greater than 1,025 kgdm<sup>-3</sup> [*sic*], more preferably greater than 1,050 kgdm<sup>-3</sup> [*sic*], and most preferably greater than 1,100 kgdm<sup>-3</sup> [*sic*].

15. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 14, characterized by the fact that the base tablet contains builders in amounts of 1-100 wt.%, preferably 5-95 wt.%, more preferably 10-90 wt.%, and most preferably 20-85 wt.%, based on the weight of the base tablet.

16. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 15, characterized by the fact that the base tablet contains phosphate(s), preferably alkali-metal phosphates and more preferably pentasodium or pentapotassium triphosphate (sodium or potassium tripolyphosphate)

in amounts of 20-80 wt.%, preferably 25-75 wt.%, and especially 30-70 wt.%, based on the weight of the base tablet.

17. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 16, characterized by the fact that the base tablet contains carbonate(s) and/or bicarbonate(s), preferably alkali-metal carbonates and more preferably sodium carbonate in amounts of 5-50 wt.%, preferably 7.5-40 wt.%, and especially 10-30 wt.%, based on the weight of the base tablet.

18. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 17, characterized by the fact that the base tablet contains silicate(s), preferably alkali-metal silicates and especially crystalline or amorphous alkali-metal disilicates in amounts of 10-60 wt.%, preferably 15-50 wt.%, and especially 20-40 wt.%, based on the weight of the base tablet.

19. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 18, characterized by the fact that the base tablet has a total surfactant content of less than 5 wt.%, preferably less than 4 wt.%, more preferably less than 3 wt.%, and most preferably less than 2 wt.%, based on the weight of the base tablet.

20. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 19, characterized by the fact that the base tablet contains bleaching agents from the group comprising oxygen bleaches or halogen bleaches, especially chlorine bleaches, with sodium perborate and sodium percarbonate being especially preferred, in amounts of 2-25 wt.%, preferably 5-20 wt.%, and especially 10-15 wt.%, based on the weight of the base tablet.

21. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 20, characterized by the fact that the base tablet contains bleach activators from the group comprising polyacylated alkylenediamines, especially tetraacetyl ethylenediamine (TAED), N-acylimides, especially N-nanonoylsuccinimide (NOSI), acylated phenolsulfonates, especially n-nanonoyl- or

isononanoyloxybenzenesulfonate (n- or iso-NOBS), and n-methylmorpholinium acetonitrile methylsulfate (MMA) in amounts of 0.25-15 wt.%, preferably 0.5-10 wt.%, and especially 1-5 wt.%, based on the weight of the base tablet.

22. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 21, characterized by the fact that the base tablet contains silver protectants selected from the group comprising triazoles, benzotriazoles, bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alkylaminotriazoles, and transition-metal salts or transition-metal complexes, especially benzotriazole and/or alkylaminotriazole, in amounts of 0.01-5 wt.%, preferably 0.05-4 wt.%, and especially 0.5-3 wt.%, based on the weight of the base tablet.

23. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 22, characterized by the fact that the base tablet also contains one or more substances that belong to the following groups of substances: enzymes, corrosion inhibitors, deposit inhibitors, co-builders, dyes and/or fragrances, in total amounts of 6-30 wt.%, preferably 7.5-25 wt.%, and especially 10-20 wt.%, based on the weight of the base tablet.

24. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 23, characterized by the fact that the shaped core of the tablet [part (b)] contains at least one active substance selected from the group comprising enzymes, surfactants, soil-release polymers, disintegration aids, bleaching agents, bleach activators, bleach catalysts, silver protectants and mixtures of these types of substances.

25. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 24, characterized by the fact that the base tablet or the shaped core inserted in the base tablet contains bleaching agents, while at least one other part contains bleach activators.

26. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 25, characterized by the fact

that the base tablet or the shaped core inserted in the base tablet contains bleaching agents, while at least one other part contains enzymes.

27. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 26, characterized by the fact that the base tablet or the shaped core inserted in the base tablet contains bleaching agents, while at least one other part contains corrosion inhibitors.

28. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 27, characterized by the fact that the base tablet or the shaped core inserted in the base tablet contains bleaching agents, while at least one other part contains surfactants, preferably nonionic surfactants, and especially alkoxylated alcohols with 10-24 carbon atoms and 1-5 alkylene oxide units.

29. Detergent tablet in accordance with any of Claims 1 to 28, characterized by the fact that the base tablet and [*It reads "and/or," but that is obviously an absurdity, since the "same active substance" implies that they both contain it, not one "and/or" the other -- Tr. Ed.*] the shaped core inserted in the base tablet contain different amounts of the same active substance.

30. Method for producing multiphase detergent tablets, characterized by the steps:

- (a) compression of particulate premixes into tablets that have at least one conically shaped cavity;
- (b) production of shaped bodies that can be at least partially inserted into the cavity;
- (c) insertion of the final products of step (b) of the method into the conical cavity of the final products of step (a) of the method; and
- (d) optional final treatment of the tablets.

31. Method in accordance with Claim 30, characterized by the fact that the particulate premixes in step (a) have a bulk density of at least 500 g/L, preferably at least 600 g/L, and especially at least 700 g/L.

32. Method in accordance with Claim 30 or 31, characterized by the fact that the particulate premixes in step (a) have particle sizes of 100-2,000  $\mu\text{m}$ , preferably 200-1,800  $\mu\text{m}$ , more preferably 400-1,600  $\mu\text{m}$ , and most preferably 600-1,400  $\mu\text{m}$ .

33. Method in accordance with any of Claims 30 to 32, characterized by the fact that the compression in step (a) is carried out at compression pressures of 0.01-50  $\text{kNcm}^{-2}$ , preferably 0.1-40  $\text{kNcm}^{-2}$ , and especially 1-25  $\text{kNcm}^{-2}$ .

34. Method in accordance with any of Claims 30 to 33, characterized by the fact that multilayer tablets are produced in step (a) by pressing several different particulate premixes onto one another.

35. Method in accordance with Claim 34, characterized by the fact that two-layer tablets are produced in step (a) by pressing one particulate premix onto another, such that one of the premixes contains one or more bleaching agents, and the other contains one or more enzymes and/or bleach activators.

36. Method in accordance with any of Claims 30 to 35, characterized by the fact that the shaped bodies in step (b) are produced by casting methods, extrusion pressing, extrusion or sintering.

37. Method in accordance with any of Claims 30 to 35, characterized by the fact that the shaped bodies in step (b) are produced by tableting.

38. Combination of a detergent tablet or tablets in accordance with any of Claims 1 to 28  
[sic; This is probably a mistake, since there is no apparent reason for the exclusion of Claim 29, which merely states that the base tablet and the shaped core can contain the same active substance in different amounts -- Tr. Ed.] and a packaging system that contains the detergent tablet or tablets, characterized by the fact that the packaging system has a water vapor

transmission rate of 0.1 g/m<sup>2</sup>/day to less than 20 g/m<sup>2</sup>/day when the packaging system is stored at 23°C and an equilibrium relative humidity of 85%.

39. Method for washing laundry in a household washing machine, characterized by the fact that one or more detergent tablets in accordance with Claims 1 to 28 [sic] are placed in the dispensing chamber of the washing machine, and then a wash program is run, in the course of which the tablet or tablets are dissolved.

40. Method for washing laundry in a household washing machine, characterized by the fact that one or more detergent tablets in accordance with Claims 1 to 28 [sic] are placed in the drum of the washing machine with or without the use of a dispensing device, and then a wash program is run, in the course of which the tablet or tablets are dissolved.

41. Method for washing dishes in a dishwashing machine, characterized by the fact that one or more detergent tablets in accordance with one or more of Claims 1 to 28 [sic] are placed in the dispensing chamber of the dishwasher, and then a wash program is run, in the course of which the dispensing chamber opens, and the tablet or tablets are dissolved.

42. Method for washing dishes in a dishwashing machine, characterized by the fact that one or more detergent tablets in accordance with any of Claims 1 to 28 [sic] are placed in the wash chamber of the dishwasher with or without the use of a dispensing device, and then a wash program is run, in the course of which the tablet or tablets are dissolved.

